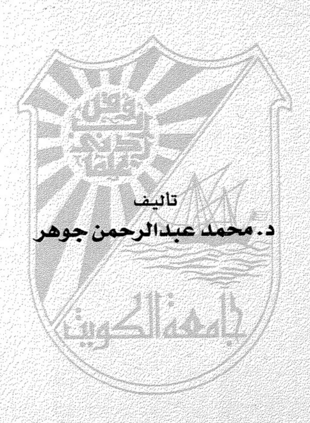


التماثل الجزيئي ونظرية المجموعة في الكيمياء



تأليف

د. محمد عبدالرحمن جوهر

جامعة الكويت

١٩٩٧

إهـــــــداء ٢٠٠٦
جامعة الكويت



مطبوعات جامعة الكويت

التماثل الجزيئي
ونظرية المجموعة
في الكيمياء

تأليف

د. محمد عبدالرحمن جوهر

أستاذ الكيمياء غير العضوية

كلية العلوم - قسم الكيمياء

جامعة الكويت وجامعة الاسكندرية

١٩٩٧

لجنة التأليف والتعريب والنشر

مجلس النشر العلمي

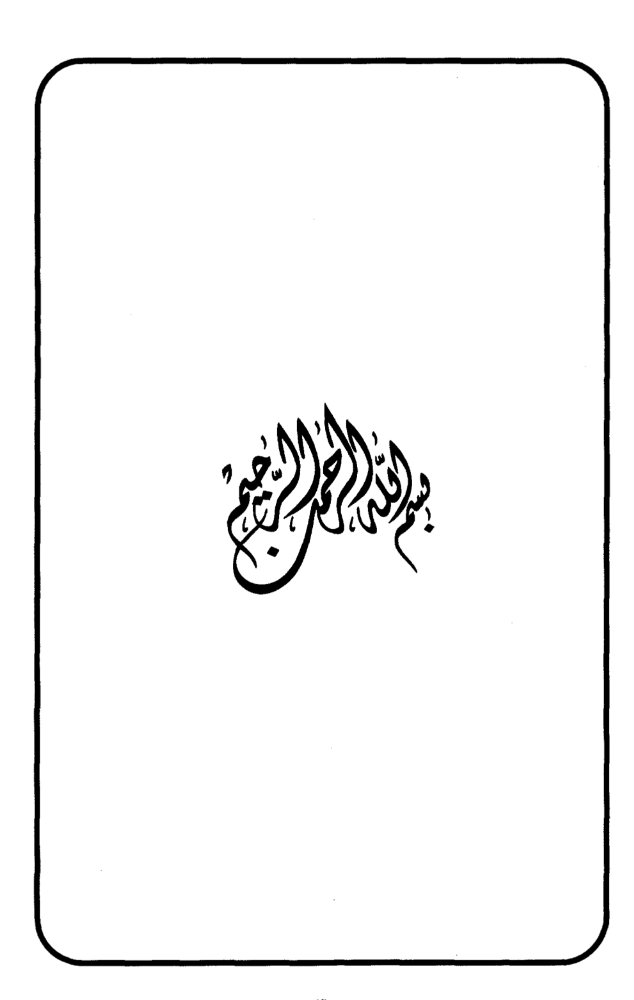
ص. ب : 5486 - الرمز البريدي 13055 - الصفاة - ت : ٤٨٤٣١٨٥

كتاب : **التماثل الجزيئي ونظرية المجموعة في الكيمياء**

تأليف : د. محمد عبدالرحمن جوهر

الطبعة الاولى - ١٩٩٧

Tel. & Fax : 4843185


بسم الله الرحمن الرحيم

إهداء...

إلـى

نهـال وغـادة و..داليـا... بنـاتي الثـلاث...

و..لبـنى.... زوجـتي...

كـل الثـروة التي أملكـها..

وبدونهـم مـا كنـت أستطيـع إنجـاز أي شـيء.....

محتويات الكتاب

الباب الثاني:

الباب الثالث:

الباب الرابع:

الباب الخامس:

الباب السادس:

مقدمة

التماثل - دون شك - هو واحد من أعظم ملامح الكون انتشارا. ونحن دون أن ندري، وبصورة تلقائية نعتاد على تأثيرات التماثل الناتجة عن الأشياء المتماثلة الفائقة التنوع والتي نعايشها يومياً. فالزهرة التي تطالعها في الحديقة أو في زهرية الورد التي أمامك، والكرسي الذي تجلس عليه، وجهاز التلفاز القابع هناك، بل حتى وأنت تنظم الأشياء، فأنت مثلًا تضع إطاراً على جانبٍ ما، وعلى الجانب الآخر إطار مشابه، وتحرص دائماً أن يكون الإطاران على نفس الارتفاع ونفس الأبعاد المختلفة. وأنت في كل هذا ترفع درجة التماثل، أي أنك تزيد درجة الجمال، وتضفي مزيداً من التناسق.

وبالنسبة لأي مبتدىء في دراسة الكيمياء فإنه سريعاً ما يتحقق من أن تركيبات كثير من المواد أو المركبات الكيميائية وأشكالها الفراغية ذات تماثل أو ما يسميه البعض «سيمترية». وهكذا يجب ألا نندهش؛ لأن مبادىء التماثل تلعب دوراً مهماً في مختلف مجالات الكيمياء. والمعرفة البسيطة التي يتذوقها معظم الناس بطبيعتهم للتماثل قد تكفي لفهم الكيمياء، ولكن ذلك يكون إلى حَدٍّ ما لا يمكن تجاوزه. ومن ثم فإن الدراسة المنهجية للتماثل والطرق المختلفة لتضمينه دقة الرياضيات، يصبح شيئاً لا مندوحة عنه في الدراسة المتقدمة للكيمياء غير العضوية، وذلك بسبب الكثرة الهائلة، والتنوع الوفير للتركيبات المتماثلة التي نقابلها على الدوام. فمبادىء التماثل ونظرية المجموعة اللصيقة بها تساعد كثيراً على فهم العديد من الموضوعات. فمن تصنيف التركيبات الجزيئية، ومستويات الطاقة في الجزيئات، إلى تخمين انفصال المستويات الألكترونية في التشكيلات الفراغية

المختلفة، ومن تعيين المدارات المهجنة إلى تحديد الانتقالات الممكنة والمسموح بها في الأطياف المتعددة، مثل الأطياف تحت الحمراء، وأطياف رامان. هذه الموضوعات وغيرها، ما كان من الممكن معرفتها وفهمها دون معرفة التماثل ونظرية المجموعات.

ولعله أصبح من الواضح أهمية الدراسة المنهجية للتماثل لأولئك الذين يريدون فهماً أعمق في مجالات الكيمياء المختلفة عموما، والكيمياء غير العضوية بوجه خاص. وعلى الرغم من أن التماثل الجزيئي ونظرية المجموعة ودورهما في الكيمياء يُدَرَّسان في معظم الجامعات العربية على مستوى الدراسات العليا، وبالتحديد ضمن المناهج المقررة للحصول على درجة الماجستير، أو الدكتوراه، في الجامعات التي تمنح تلك الدرجات العلمية، فإن موضوع التماثل الجزيئي، ونظرية المجموعة إلى حَدّ معرفة المجموعة التماثلية التي يتبعها الجزيء، ثم دراسة وصف أو تمثيل عمليات التماثل، بطريقة المصفوفات، حيث يمكن التوصل بعد ذلك إلى ما يسمى جداول المميز. هذا الجزء، على الأقل يدرس على أنه منهج أساسي لطلاب مرحلة البكالوريوس في معظم الجامعات غير العربية، وقليلاً جداً في الجامعات العربية.

ولهذا السبب السابق تخلو المكتبة العربية تماماً من المراجع العربية في هذا الموضوع. ومن هنا لمستُ الحاجة إلى كتاب يلقي بعض الضوء على التماثل الجزيئي ونظرية المجموعة ودورهما في مجال الكيمياء. وفي الحقيقة فقد درّست منهجا عن تطبيقات نظرية المجموعة الكيميائية لأول مرة عام ١٩٧٥ لطلاب الماجستير بجامعة الإسكندرية لعدة سنوات. ثم قمت بتدريسه بكلية العلوم بجامعة دمشق، لمرة واحدة خلال فصل دراسي وحيد قضيته هناك عام ١٩٨١. ثم عدتُ إلى الإسكندرية لأدرّسه هناك مرات متتالية. وفي كل ذلك كان المنهج شاملاً للبابين الأول والثاني من

هذا الكتاب، يضاف إليهما بابان، أو على أكثر تقدير ثلاثة أبواب أخرى للتطبيقات. المهم في ذلك كله أنني لاحظت أن هذا المنهج - بحق - يحتاج من الطالب إلى مجهود ذهني كبير، خصوصاً وأن الطالب لا يعرف عنه شيئا ذا بال قبل أن يلج في موضوعه. يضاف إلى ذلك أن الموضوع ذاته يحتاج إلى خيال خصيب لإدراك مختلف عناصر التماثل وعملياته. لكن تلك الصعوبة يخفف من غلوائها إلى حَدٍّ معقول وجود نماذج لمختلف التركيبات الهندسية أو الفراغية للجزيئات الكيميائية، ولعلها الآن أكثر توفراً بدرجة كبيرة، عن ذي قبل. وبدون تلك النماذج يصعب فهم هذا الموضوع برمته. لذلك آثرتُ أن يكون الباب الأول وكذلك الباب الثاني مسهبين، وأن يكون كل منهما مليئاً بالكثير من الأمثلة التوضيحية، والرسوم المختلفة، وبعضها قد أعيد رسمه في مواضع مختلفة، بالإضافة لغيره من الأمثلة، لتوضيح الحالة التي نحن بصددها على ذات الشيء أو النموذج، حتى تساعد القارىء بطريقة فعالة.

الباب الثالث، يهتم بتطبيق مبادىء التماثل الجزيئي، ونظرية المجموعة على تماثل المدارات الذرية، وكيفية استنتاج المدارات الذرية التي تساهم في تكوين المدارات المهجنة بنوعيها الأساسيين. وهنا أيضا يوجد المزيد من الأمثلة، التي نعتقد أنه بدون المزيد منها يصبح الأمر جافاً تماماً، ويزيد من صعوبته، أو يضيف إليه الكثير.

في الباب الرابع ناقشنا نظرية المجال البلّوري ونظرية مجال المجموعة المعطية على ضوء التماثل الجزيئي، حيث يجب أن تكون، لكننا ابتعدنا بما يكفي عن الدخول في الحسابات النظرية التي قد تكون مطلوبة لتعيين المجال البلّوري أو مجال المجموعات المعطية، كمياً، وذلك لأن اهتمامنا كله كان منصباً على دور التماثل الجزيئي ونظرية المجموعة في دراسة الانفصال الناتج عن تلك المجالات، في المدارات الذرية، وكيفية تعيينها

كيفياً، وترتيبها بحسب الطاقات المتوقعة. كما حاولنا أن نلقي الضوء على دراسة حالة لبعض المتراكبات التي تكونها العناصر الانتقالية، وكيفية تفسير الأطياف الألكترونية التي تنشأ عن تلك المتراكبات..

الباب الخامس: خصص لنظرية المدارات الجزيئية، وقد ناقشنا خمسة نماذج من الجزيئات تبدأ بجزيء الهيدروجين ثنائي الذرة، وتتدرج حتى تصل إلى متراكب أكتاهيدارلي منتظم. أما الباب السادس والأخير فقد خصص للاهتزازات الجزيئية، ولكننا هنا لم نكتف بدور التماثل في تعيين تماثلية الاهتزازات وعددها، وإنما آثرنا أن نطيل في الموضوع بعض الشيء، وذلك لما تلقاه الأشعة تحت الحمراء، والآن إلى درجةٍ ما أطياف رامان، من تطبيقات واستخدامات على امتداد وطننا العربي.

إننا بهذ الكتاب نأمل أن نكون قد أضفنا إلى المكتبة العربية مؤلفاً جديداً، وإذ نشعر بعرفان لا حَدَّ له للذين قرأوا مسودة هذا الكتاب وشجعونا عليه، لنرجو أن يؤدي هذا الكتاب بعض أهدافه، والله من وراء القصد.

د. محمد عبدالرحمن جوهر

الكويـــت، نوفمبر ١٩٩٥

الباب الأول

التماثل الجزيئي
ونظرية المجموعة

التماثل الجزيئي ونظرية المجموعة

MOLECULAR SYMMETRY
AND
GROUP THEORY

١-١ . التماثل الجزيئي

تترجم كلمة Symmetry إلى اللغة العربية بالكلمات التالية: «تساوق» و«تناسق» و«تماثل»، و«تناظر» أيضا. وكل من كلمتي «تناسق وتماثل» هما الأكثر شيوعا. وقد تحاشينا تماماً استخدام كلمة «تناسق» حيث إنها دارجة الاستخدام في مقابل عربي لكلمةٍ شهيرةٍ في مجال الكيمياء غير العضوية وهي Coordination . ففي مجال الكيمياء غير العضوية يوجد قسم كبير يطلق عليه اسم «الكيمياء التناسقية» "Coordination Chmistry"، ويندرج تحتها ما يسمى بالمركبات التناسقية Coordination Compounds، ومركز التناسق Coordination center or coordination site، وهو ذرة العنصر المركزية، ومجموعات التناسق Ligands، وهي الذرات أو المجموعات التي تحتوي ذرة يمكنها أن ترتبط بالذرة المركزية، مثل ذرة النتروجين، والهالوجينات وغيرها. وهكذا تحاشينا ما قد يحدث من لبس إذا أطلقنا كلمة «تناسق» بدلا من تماثل مقابلة لكلمة Symmetry. وكما سنرى، على سبيل المثال، يوجد مركز تماثل Center of Symmetry، يختلف تماماً عن مركز التناسق في كيمياء المركبات التناسقية أو المتراكبات Complexes.

إن كل فرد منا يتعرض على الدوام لأشكال من التماثل أو اللاتماثل، حتى وإن كان لا يدركها. ففي كتابة تقرير ما، على سبيل المثال تحرص على كتابة العنوان في المنتصف، وعلى أن تكون الهوامش متساوية من الناحيتين.

إننا بذلك نحافظ على التماثل في الصفحة التي نكتبها. كذلك فلو تصورت مرآة تمر عند منتصف زجاجة المياه الغازية التي أمامك، أو كوب الماء، من أسفل إلى أعلى، أو العكس، بحيث يقسمها إلى نصفين متساويين، ونظرت إلى الجانب اللامع، لبدت لك الزجاجة كاملة، على الرغم من أنك ترى صورة أحد النصفين. والسبب في ذلك بسيط للغاية وهو أن أحد النصفين هو صورة مرآة للنصف الآخر.

وهكذا فالكيميائي حين ينظر إلى الجزيئات (Molecules) يرى في بعضها تماثلا عاليا، بينما بعضها الآخر أقل تماثلا، وفي القليل منها لا يوجد تماثل على الإطلاق، أو ربما القليل جداً من عناصر التماثل. والسبب في ذلك التباين هو اختلاف ما يسمى بعناصر التماثل وعمليات التماثل الموجودة في هذا الجزيء أو ذاك. فكلما زادت عناصر التماثل، ومن ثم عمليات التماثل، زاد أو ارتفع التماثل، أو كما يقال عادة يوجد في ذلك الجزيء تماثلاً عالياً. وبالطبع كلما قَلَّت عناصر التماثل، يَقِل معها التماثل الجزيئي، حتى إذا لم يحتو الجزيء على أحد عناصر التماثل، يكون ذلك الجزيء عديم التماثل.

من الواضح إذن أن هناك طريقة لتصنيف الجزيئات الكيميائية على أساس التماثل الموجود في كل منها. فالجزيئات التي تحتوي على ذات العناصر من التماثل لابد أن تتبع معا، أو يمكن تصنيفها معا في مجموعة واحدة، ومن ثم يمكن دراستها من حيث خواصها المختلفة على ذلك الأساس. والآن علينا أن نحدد ما هي عناصر التماثل وعمليات التماثل؟

١-٢. عناصر وعمليات التماثل

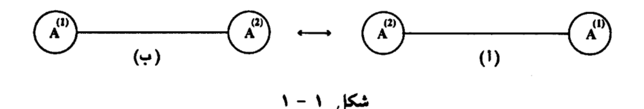
على الرغم من أن عناصر التماثل وعمليات التماثل هما شيئان متداخلان تماما، ومرتبطان معا إلى درجة كبيرة، مما يؤدي إلى صعوبة

التمييز بينهما، إلا أنهما شيئان مختلفان، ومن الأهمية بمكان أن نعرف الفرق بينهما وأن نفهمه.

عملية التماثل Symmetry Operation

تعرف عملية التماثل بأنها أية حركة لجسم ما بحيث إنه بعد هذه الحركة تكون كل نقطة على الجسم في وضعه، أو شكله الجديد، متطابقة تماما مع نقطة مكافئة لها (أو ربما نفس النقطة) على الجسم في وضعه أو شكله الأول أو الأصلي. أو بمعنى آخر لو لاحظنا شكل الجسم وتوجهه قبل القيام بحركة ما وبعدها، فإن هذه الحركة تسمى عملية تماثل إذا كان لا يمكن التمييز بين شكل وتوجه الجسم في الحالتين.

وعلى سبيل المثال، فإن الشكلين التاليين لجزيء من نوع A_2 (مثل جزيء الهيدروجين H_2، وجزيء الكلور $C\ell_2$ أو البروم Br_2 أو الأكسجين O_2) لا يمكن التمييز بينهما إذا لم نأخذ في اعتبارنا الأرقام (١) و(٢) (التي لا وجود لها أصلا وإنما وضعت لمجرد التمييز بين الذرتين).



شكل ١ - ١

ولو أن شخصا ما أدار الشكل (أ) بزاوية ١٨٠ درجة حول محور يمر بمنتصف المسافة A - A، فإنه سيحصل على الشكل (ب). ولو أنه قام بذلك في أثناء غياب شخص آخر فإن الشخص الآخر لا يمكنه أن يؤكد حدوث حركة ما من عدمها.

ومعنى ذلك أنه يمكن تعريف عملية التماثل بأنها الحركة التي ينتج عنها تحويل الجسم أو الشيء إلى وضع أو شكل جديد مكافىء تماما للوضع أو الشكل الأول، بحيث لا يمكن تمييز أحدهما من الآخر.

عنصر التماثل Symmetry Element

عنصر التماثل قد يكون خطاً أو مستوى أو نقطة ما بحيث تجري عمليات التماثل حوله: فمثلا في الشكلين السابقين (أ) و(ب)، كان عنصر التماثل الذي أجريت حوله عملية التماثل التي أدت بالشكل (أ) إلى الشكل (ب)، هو المحور (الخط) المار بمنتصف المسافة A - A (توجد عناصر أخرى لتحويل الشكل (أ) إلى الشكل (ب)، سنذكرها بعد قليل في حينه).

١-٣. أنواع عناصر وعمليات التماثل

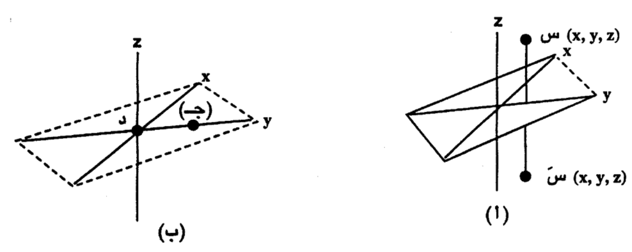
يوجد أربعة أنواع من عناصر التماثل، والتي نحتاجها حتى يمكننا أن نصنف الجزيئات المختلفة بحسب تماثلها. وبالطبع يوجد أربعة أنواع من عمليات التماثل التي يرتبط كل منها بواحد من عناصر التماثل المختلفة. وسنرى من دراستها أن وجود عنصر تماثلٍ ما يمكن الاستدلال عليه من وجود عملية التماثل المناسبة. فعمليات التماثل لصيقة تماما بعناصر التماثل ولا يمكن فصل عنصر تماثل عن عملية التماثل المصاحبة له أو المترتبة عليه. وبناء على ذلك، فإن علينا مناقشة كل عنصر تماثل مرتبطا بعملية أو عمليات التماثل المصاحبة له. وسنبدأ نقاشنا بعناصر التماثل التي ينتج عنها عملية تماثل واحدة، ثم نتدرج مع العناصر الأخرى التي يصابحها أكثر من عملية تماثل واحدة.

١-٤ . مستوى التماثل أو مستوى المرآة وعملية الانعكاس

Symmetry planes (Mirror planes) and Reflection Operation

مستوى التماثل ويرمز له بالرمز σ (سيجما)، هو مستوى يمر عبرالجزيء ويقسمه إلى نصفين كل منهما صورة مرآة من الآخر. وهذا يعني أن مستوى التماثل لايمكن أن يوجد بكامله خارج الجزيء. وعملية التماثل التي تترتب على وجود مستوى التماثل أو تنتج عنه هي الانعكاس (Reflection) في المستوى. ويرمز لها بالرمز σ أيضا.

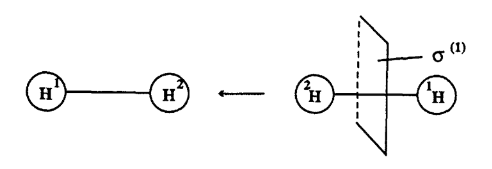
وحتى نتأكد إذا ما كان مستوىً ما هو مستوى تماثل أم لا، دعنا نأخذ الشكل التالي (شكل ١-٢) حيث z و y و x هي المحاور الكارتيزية المعروفة والتي تتعامد معاً. لنفرض وجود ذرة ما (يرمز لها بالدائرة السوداء) عند النقطة س، كما في الشكل. ولنأخذ المستوى xy الذي يحتوي المحورين y وx. إن إحداثيات النقطة س هي (z، y، x). فإذا أسقطنا عموداً من النقطة س على المستوى ثم مُدَّ الخط أو العمود الساقط إلى مسافة مساوية من الناحية الأخرى، ثم نحرك الذرة التي عند النقطة س إلى نهاية الخط. فإذا ما أجرينا مثل هذه العملية على جميع الذرات التي



شكل ١-٢. تأثير عملية الانعكاس على إحداثيات نقطة ما

في الجزيء، وحصلنا على شكل مكافىء للشكل الأصلي، يكون المستوى المستخدم (xy في هذه الحالة) هو مستوى تماثل. بمعنى أنه إذا وجدنا ذرة أخرى من نفس النوع عند النقطة سُ ، يكون ذلك المستوى مستوى تماثل. ولعلنا نلاحظ أن إحداثيات النقطة سُ هي (x, y, -z)، أي أن المستوى يغير من إشارة الإحداث المقابل للمحور العمودي عليه. كما نلاحظ أنه بينما بالنسبة للذرة التي تقع عند النقطة س، أي خارج المستوى، لا بد أن توجد ذرة أخرى من نفس النوع في الناحية المقابلة وعلى نفس المسافة من المستوى أي عند النقطة سُ ، أي أن يكون عدد الذرات الخارجة عن المستوى عدداً زوجياً، فإن الذرة أو الذرات التي تقع على المستوى نفسه، عند النقطة (جـ) أو النقطة (د) في الشكل (١-٢-ب) مثلا، لا تحتاج لأن يكون هناك ذرة مشابهة لها. وذلك لأن عملية الانعكاس في المستوى (xy) لن تحركهما بالمرة. وبالتالي فإن الجزيء المستوى (Planar) يوجد به على الأقل مستوى واحد للتماثل هو مستوى الجزيء. أكثر من ذلك إذا وجدت ذرة واحدة من نوعٍ ما في الجزيء فإنها يجب أن تقع على كل مستوى تماثل يوجد في الجزيء، أو على خط التقاطع بين مستويي تماثل، أو عند نقطة تقاطع ثلاثة مستويات أو أكثر (إذا كان الجزيء يحتوي مثل هذه النقطة).

دعنا نعود إلى جزيء الهيدروجين أو الجزيء A_2 كما في شكل ١-٣.



شكل ١-٣

ولنأخذ المستوى المتعامد على المحور الجزيئي والذي يقسم الجزيء إلى نصفين، المستوى (١) في الشكل. إن كل ما يمكن أن ينتج عن المستوى (١) هو انعكاس الذرة H^1 في المستوى لتأخذ مكان الذرة H^2 بعد عملية الانعكاس (σ). فإذا كررنا عملية الانعكاس في المستوى (١) مرة أخرى فإن كلًا من الذرتين تتبادلان المواقع، ونحصل على الشكل الأصلي (أ).

لاحظ أننا لو كررنا عملية الانعكاس مرة ثالثة لحصلنا على الشكل (٣-ب) مرة أخرى وهكذا. يرمز إلى تكرار عملية الانعكاس عدد n مرة بالرمز σ^n. فإذا كانت n عدداً زوجياً فإننا نحصل على الشكل الأصلي، أو $\sigma^n = E$ ، أما تكرار n لعدد فردي من المرات فإنه ينتج عنه الشكل (٣-ب)، وكأننا قمنا بعملية الانعكاس الأولى أو لمرة واحدة فقط، ومن هنا فإن σ^n في هذه الحالة يساوي σ، أي أن $\sigma^n = \sigma$، إذا كان العدد n فرديا.

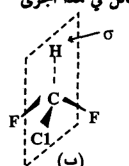
الرمز E يمثل أيّ اتحاد بين عمليات تماثل تعيد الجزيء إلى شكله الأصلي، وتسمى E أو أي عدد من العمليات يؤدي إليها، عملية الذاتية Identity Operation.

عنصر الذاتية (Identity Element) والذي ينتج عنه عملية الذاتية، هو العنصر الذي يوجد في جميع الجزيئات والأجسام على اختلافها، فالعملية التي يمكن عملها بالنسبة إلى الذاتية ليست عملية في الحقيقة، لأن هذه العملية لا تنتج فقط شكلًا مشابهاً ولكنها تعطي الشكل الأصلي. وهي تعني مثلًا أنك أدرت جسماً ما أو جزيئا ما ٣٦٠ درجة، وهو بالطبع سيعود إلى وضعه أو شكله الأصلي، سواء أكان يحتوي عناصر تماثل أو لا يحتوي (أو يكافىء) أي عنصر للتماثل على الإطلاق. وهكذا فهو عملية عدم القيام بأي عملية.

إن الطريقة المثلى لفهم ومعرفة الأنواع المختلفة لمستويات التماثل هي المزيد من الأمثلة المتنوعة. وسنبدأ أمثلتنا بالنماذج البسيطة التي لا تحتوي على أي مستوى للتماثل، ثم نتدرج مع الأمثلة الأكثر تماثلًا.

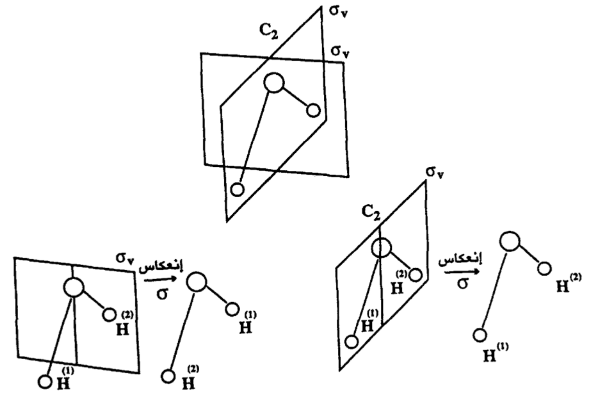
● الجزيء CHBrClF (شكل ١-٤) لا يحتوي أي مستوى للتماثل، (أو أي عنصرِ تماثلٍ آخر)، لكن لو غَيَّرنا ذرة الفلور بذرة بروم أو العكس فإن الجزيء الجديد يحتوي مستوى تماثل، وهو الذي يمر بكل من ذرة الهيدروجين H، الكربون C وذرة الكلور Cl كما في الشكل المقابل، (شكل ١-٥).

شكل ١ - ٤. لا يوجد تماثل في هذا الجزئ



شكل ١-٥. يوجد مستوى تماثل واحد فقط

● جزيء يحتوي على مستويين للتماثل، مثل جزيء الماء، H_2O. المستوى الذي يمر بكل من الذرات الثلاث، والمستوى الذي يمر بمنتصف الذرة O وينصف المسافة بين ذرتي الهيدروجين ومن ثمَّ يكون عمودياً على المستوى الأول، كما في (شكل ١-٦).

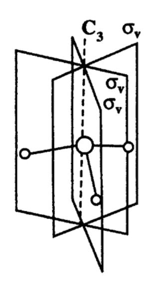


شكل ١-٦. مستويي تماثل جزيء الماء وتأثير عملية الانعكاس في كل منهما

كل من هذين المستويين هو مستوى تماثل لجزيء الماء. المستوى الأول مع مستوى الجزيء (Molecular Plane). إن الانعكاس خلال المستوى الأول لن يؤثر على أيٍّ من الذرات الثلاث، أما تأثير الانعكاس في المستوى الثاني فهو أن يترك ذرة الأكسجين كما هي بينما تتبادل ذرّتا الهيدروجين مواقعهما.

● جزيء يحتوي على ثلاثة مستويات تماثل مثل جزيء الأمونيا، NH_3، جزيء $CHCl_3$.

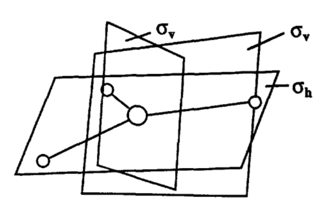
إن أيّ مستوى تماثل في جزيء الأمونيا (شكل ١-٧) لا بد أن يمر بذرة النيتروجين وإحدى ذرات الهيدروجين الثلاث. وطالما أن جزيء الأمونيا ليس جزيئاً مستوياً فليس هناك مستوى تماثل يمكن أن يمر بالذرات الأربع معاً. وبالتالي فليس هناك سوى ثلاثة مستويات تماثل كل منها يمر بذرة النيتروجين وإحدى ذرات الهيدروجين، ويقطع الخط الواصل بين الذرتين الأخريين.



شكل ١-٧. مستويات التماثل الرأسية في جزيء NH_3

نفس الوضع بالنسبة لجزيء $CHCl_3$، حيث يحتوي على ثلاثة مستويات، كل منها يمر بذرة H، C وإحدى ذرات Cl الثلاث.

جزيء الأمونيا هو أحد الأمثلة لمجموعة من الجزيئات الهرمية المثلثة (Trigonal Pyramid)، ورمزها الكيميائي العام هو AB_3. لو أننا سطحنا مثل هذا الجزيء بدفع الذرة A للأسفل لمستوى الذرات B الثلاث، يصبح لدينا جزيء على شكل مثلث مستوي كما في الشكل (١-٨). في الحالة الجديدة لدينا مستوى الجزيء، وهو المستوى الذي يمر بالذرات الأربع معاً. هذا المستوى هو مستوى تماثل أيضا، بالإضافة إلى المستويات الثلاثة



شكل ١-٨. بعض مستويات التماثل في جزيء AB_3

التي ذكرناها في النموذج السابق والتي يمر كل منها بالذرة A وإحدى ذرات B، ويقطع الخط الواصل بين ذرتي B الأخريين. هذه المجموعة من الجزيئات المثلثة المستوية (Trigonal Planar) مثل جزيئات وأيونات كُلٍّ من BCl_3، BF_3، CO_3^{2-} و NO_3^- إلى آخره، تشمل أربعة مستويات تماثل، ثلاثة منها متعامدة: على المستوى الرابع (المستوى الجزيئي).

نلاحظ في النماذج السابقة نوعين من المستويات، النوع الأول كما في جزيء الماء وجزيء الأمونيا، يحتوي كل منها على المحور الأساسي (كما سنرى بعد قليل) للجزيء. أما جزيء AB_3، فهو يحتوي بالإضافة للمستويات التي تحتوي على المحور الأساسي للجزيء والذي يمر بالذرة A، ويكون عموديا على مستوى الجزيء، مستوى آخر للتماثل، وهو مستوى الجزيء نفسه. هذا المستوى الأخير، والذي يكون عمودياً على المحور الرئيسي في الجزيء، يسمى مستوى تماثل أفقي (Horizontal Symmetry Plane)، ورمزه σ_h. أما الأول فرمزه σ_v.

- جزيئات تحتوي خمسة مستويات تماثل، مثل الجزيئات التي صيغتها العامة AB_4 من نوع المربع المستوي (Square Planar) (شكل ١-٩).

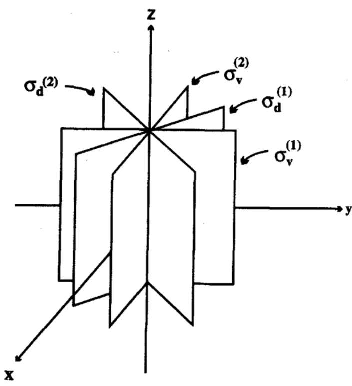
شكل ١-٩. مستوى التماثل الأفقي في جزيء AB_4 المربع المستوي

في هذه الحالة يوجد:

١- مستوى تماثل أفقي، يتواكب مع مستوى الجزيء.

٢- مستوى رأسي متعامد على المستوى الأفقي يمر بالذرة A، وينصف المسافة بين كل من $B_1 — B_4$ و $B_2 — B_3$.

٣- مستوى متعامد على المستوى السابق، وعلى مستوى الجزيء أيضا، ويمر بالذرة A وينصف المسافة $B_4 — B_3$. $B_2 — B_1$.



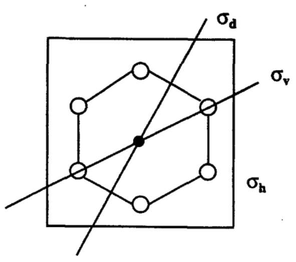
شكل ١-١٠. مستويات التماثل الرأسية في جزيء AB_4 المربع المستوي

٤- مستوى تماثل رأسي يمر بالنقاط B_3AB_1، وبالطبع يكون عمودياً على المستوى الأفقي.

٥- مستوى رأسي يمر بالذرات B_4AB_2، ويكون عمودياً على المستوى الرأسي السابق كما في (شكل ١-١٠).

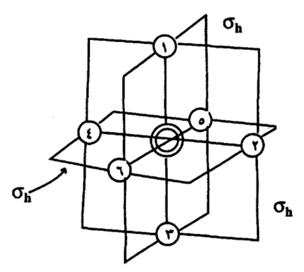
نلاحظ في المثال السابق أن المستويين (٤) و(٥)، كل منهما يمر بالذرة A وذرتين من نوع B، أما المستويات (٢) و(٣) فعلى الرغم من أن كلًا منهما يمر بالذرة A، فإنه ينصف الزاوية BAB. هذه المستويات الأربعة، متعامدة على مستوى الجزيء، أو مستوى التماثل الرأسي، وكل منها يحتوي المحور الأساسي في الجزيء. هذه المستويات، إذن، مستويات رأسية، لكن المستويين (٢) و(٣) يختلفان عن (٤) و(٥)، يسمى المستويان

(٤) و(٥) مستويات رأسية كالمعتاد، وهي التي تمر بالذرات B و A. أما المستويان (٢) و(٣) اللذان ينصفان الزوايا BAB، فيسمى كل منهما مستوى منصف للزاوية (Dihedral Plane)، ويرمز له بالرمز σ_d. النموذج التالي، جزيء البنزين (شكل ١-١١)، يوضح أنواع المستويات المختلفة.



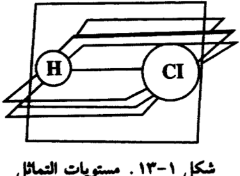
شكل ١-١١. مستويات التماثل الرأسية والمستوى الأفقي في جزيء البنزين

● الجزيئات رباعية الأوجه المنتظمة أو التتراهيدرالية المنتظمة (Regular Tetrahedral) تحتوي على ستة مستويات تماثل، بينما الجزيئات ثمانيَّة الأوجه أو الأكتاهيدرالية المنتظمة (Regular Octahedral Molecules) فيوجد بها ثلاثة مستويات أفقية وستة مستويات أخرى تختلف عنها (على سبيل المثال المستوى الذي يمر بالذرة المركزية وكل من الذرتين ٥، ٦، وينصف الزاوية بين كل من ذرتي ١ و٢ وذرتي ٣ و٤). الشكل التالي ١-١٢ يوضح بعض تلك المستويات.



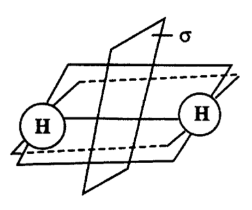
شكل ١-١٢. المستويات الأفقية في جزيء أوكتاهيدرال

● ماذا عن الجزيئات الخطية؟



شكل ١-١٣. مستويات التماثل في جزيء HCl

الجزيئات الخطية نوعان، يمثل النوع الأول جزيء حامض الهيدروكلوريك أو كلوريد الهيدروجين HCl. نلاحظ في هذا الجزيء أن أيّ مستوى يمر بالخط H—Cl، (محور الجزيء) هو مستوى تماثل، لأنه ينصف الجزيء، حيث يقسم كل من ذرّتي الكلور والهيدروجين إلى قسمين أو نصفين متساويين (شكل ١-١٣).



شكل ١-١٤. مستويات التماثل في جزيء H_2

أما جزيء مثل جزيء الهيدروجين H_2 فهو يحتوي بالإضافة إلى العدد اللانهائي السابق من المستويات التي تمر بالمحور الجزيئي، مستوى آخر عمودي على الخط H—H، وعند منتصف تلك المسافة. كما في شكل ١-١٤.

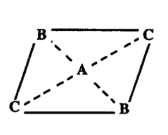
١ - ٥. مركز تماثل أو مركز ارتكاس

Center of Symmetry or Inversion Center

لو طبقنا النظام الكارتيزي على جزيء ما، ووجدنا إمكانية تحويله إلى شكل مكافىء للشكل الأصلي بتغيير الإحداثيات (x,y,z) لكل ذرة فيه (حيث مركز الإحداثيات يقع عند نقطة داخل هذا الجزيء) إلى (-x,-y,-z)، فإن النقطة التي يقع عندها المركز هي مركز التماثل لهذا الجزيء. أو يمكن القول بوجود مركز تماثل في جزيء ما إذا كان ارتكاس (Inversion) ذرة فيه خلال مركز التماثل هذا ينتج عنه شكل مكافىء لشكل الجزيء الأصلي. أو

في كلمة أخرى، باستثناء الذرة التي عند المركز (إذا وجدت مثل هذه الذرة) فإن جمع الذرات الأخرى يجب أن توجد في أعداد زوجية، وعلى مسافات متساوية، وفي اتجاهات متعاكسة من المركز.

رمز مركز التماثل (i)، هو رمز عملية الارتكاس المترتبة عليه. لاحظ أن عنصر التماثل هذا ينتج عنه عملية تماثل واحدة، هي عملية الارتكاس (Inversion Operation). في شكل ١ - ١٥، المقابل (مربع مستوى)، يوجد مركزا ارتكاس عند الذرة A. نلاحظ في هذا الشكل حيث يوجد مركز تماثل - عدد زوجي من ذرات B، بينما هناك ذرة واحدة من نوع A. وجود مركز تماثل إذن يلزم بوجود أزواج من ذرات الأنواع المختلفة في الجزيء، وإذا وجدت ذرة عند ذلك المركز (حيث لا يوجد غير مركز واحد) فهي ذرة فريدة ووحيدة، وهي التي لا تتأثر بعملية الارتكاس.

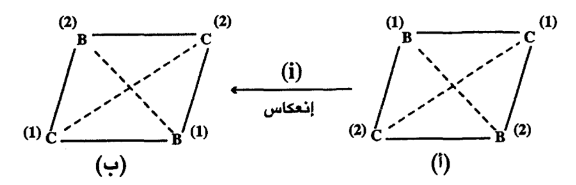


شكل ١ - ١٥. جزيء يحتوي مركز تماثل

الجزيء المرسوم في الشكل المقابل (شكل ١ - ١٦) لا يحتوي على مركز ارتكاس، لأن انقلاب الذرة C مثلا خلال المركز لا يؤدي إلى ذرة C أخرى ولكن إلى ذرة B.

شكل ١ - ١٦. جزيء لا يحتوي مركز تماثل

في شكل ١ - ١٧ تستخدم الأرقام على الذرات لتوضح تأثير عملية الارتكاس خلال مركز التماثل على الذرات المختلفة. إن عملية الارتكاس أو الانقلاب تحول موقع الذرة $B^{(1)}$، إلى $B^{(2)}$ و $C^{(1)}$ إلى $C^{(2)}$، أي يتحول الشكل (أ) إلى الشكل (ب). ولو قمنا بعملية ارتكاس أخرى خلال مركز التماثل، سيتحول الشكل (ب) إلى الشكل (أ)، أي إلى الشكل الأصلي. ومعنى

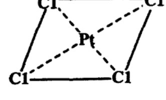


شكل ١ - ١٧ . تأثير عملية الانكاس خلال مركز تماثل

ذلك أن تتابع عملية الارتكاس عدداً فردياً يجعل الجزيء مثل الشكل (ب)، وكأنما قمنا بعملية ارتكاس واحدة، أما تتابع عملية الارتكاس أو تكرارها عدداً زوجياً فإنه يعيد الجزيء إلى الشكل (أ)، أو إلى شكلة الأصلي. بمعنى آخر فإن $i^n = E$، حينما تكون n عدداً زوجياً و $i^n = i$ حينما تكون n عددا فرديا. ، حيث E هي الذاتية كما ذكرنا سابقا.

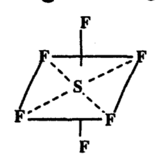
من أمثلة الجزيئات التي يوجد بها مركز تماثل:

- الجزيئات الخطية (Linear Molecules)
  مثل: H—H, O—C—O,



شكل ١ - ١٨ . المربع المستوى

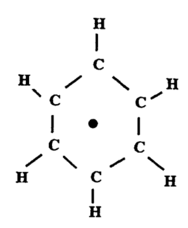
- المربع المستوى (Square planar)
  (شكل ١ - ١٨):



شكل ١ - ١٩ . الأوكتاهيدون أو ثماني الأوجه المنتظم

- الأوكتاهيدرون (Octahedron)
  شكل (١ - ١٩):

- الشكل السداسي المستوى (Hexagonal)
مثل البنزين (شكل ١ - ٢٠)
أمثلة للجزئيات التي لا يوجد بها
مركز تماثل:

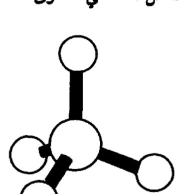


شكل ١ - ٢٠.
الشكل السداسي المستوى

- جزيئات.. وأيونات خطية التركيب
مثل: SCN^- , NCO^- , N—N—O

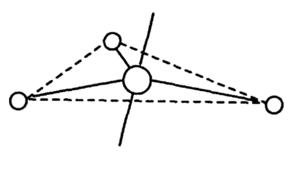
و A—B (CO, HCl)

- الجزيئات ذات التركيب الرباعي الأوجه المنتظم أو التتراهيدرون (Tetrahedron) (شكل ١ - ٢١)،


شكل ١ - ٢١. الرباعي الأوجه المنتظم أو التتراهيدرون

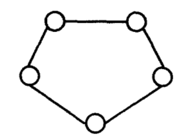
مثل: CH_4 , CCl_4 , MnO_4^- ,ClO_4^- , BF_4^- ,

- الجزيئات ذات التركيب المثلثي المستوى (Trigonal planar) (شكل ١ -٢٢)، مثل:


شكل ١ - ٢٢. المثلثي المستوى

BX_3 (X = F, Cl,—), CO_3^- , NO_3^-

- الشكل الخماسي المستوى Pentagonal Planar (شكل ١ - ٢٣)

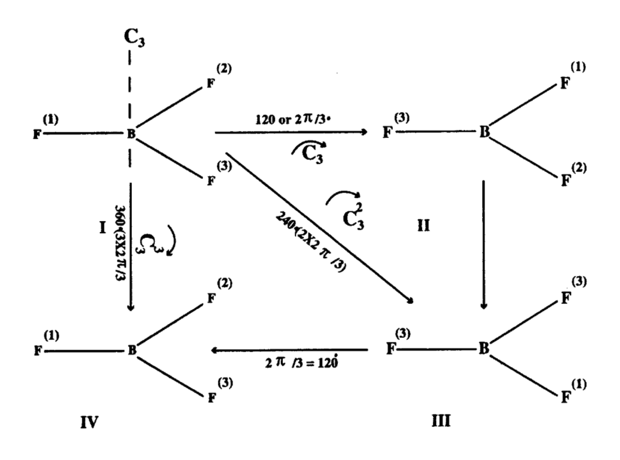


شكل ١ - ٢٣. الشكل الخماسي المستوى

١ - ٦. محور دوران أصيل وعملية دوران أصيلة
Proper Axis and Proper Rotation

محور التماثل أو محور الدوران الأصيل، ويرمز له بالرمز C، هو خط وهمي يمر داخل الجسم أو الجزيء بحيث ينتج عن دوران الجسم حوله عدد محدد من الدرجات شكل مشابه أو مكافىء للشكل الأصلي. وحتى يوضح عدد درجات الدوران، تضاف n إلى الرمز، ومن ثم يكون رمز محور الدوران الأصيل هو C_n، حيث n تساوي ٣٦٠ درجة مقسومة على عدد درجات الدوران. وتسمى n «رتبة الدوران». وعلى سبيل المثال، لو أن دوراناً بزاوية قدرها ١٨٠ درجة لجسم ما حول محور دوران C. ينتج عنه شكل مكافىء للشكل الأول للجسم، فإن رتبة هذا المحور تساوي $\frac{٣٦٠}{١٨٠}$ أي ٢ ويكون رمز المحور هو C_2. أما إذا كان دوران الجسم بزاوية قدرها ١٢٠ درجة حول محور C_n هو الذي يعطي شكلاً مكافئاً للشكل الأول، فإن رتبة ذلك المحور هي ٣٦٠ مقسومة على ١٢٠، أي رتبته n = ٣، ويكون رمز المحور في هذه الحالة هو C_3. أما محور الدوران الذي رمزه C_1، فلا وجود له في الحقيقة لأنه يكافىء عنصر الذاتية، وذلك لأن دوران جسم ٣٦٠ درجة حول نفسه لا يعطي فقط شكلاً مكافئا للشكل الأصلي، ولكنه يعطي الشكل الأصلي نفسه، وكأننا لم نحرك الجسم من الأساس.

حتى نفهم عمليات التماثل الناتجة عن محور الدوران، أي عمليات الدوران، دعنا نأخذ مثالاً على ذلك جزيء BF_3، المثلث المستوى (Trigonal Planar) كما في شكل ١ - ٢٤.



شكل ١ - ٢٤. الشكل المكافىء والشكل المماثل نتيجة تأثير عمليات الدوران حول محور تماثل C_3

الخط العمودي المار بالذرة B، هو محور تماثل أصيل لهذا الجزيء. لو أدرنا هذا الجزيء بزاوية مقدارها ١٢٠ درجة لأعطانا الشكل المكافىء II. على ذلك تكون رتبة المحور الرئيسي هي ٣٦٠/ ١٢٠ = ٣، ويكون رمزه C_3. عملية الدوران التي قمنا بها حول المحور C_3، يرمز إليها بالرمز C_3. والدوران إما أن يكون في اتجاه دوران عقرب الساعة، أو في اتجاه عكس اتجاه دوران عقرب الساعة. الدوران الذي أجريناه للشكل الأساسي I، تم بزاوية مقدارها ١٢٠ درجة أو $2\pi/3$، أما إذا أدرنا الشكل I بزاوية قدرها ٢٤٠

درجة، أو $2x2\pi/3$، ينتج الشكل III. حتى نحصل على الشكل III المكافىء للشكل I، نكون قد أدرنا الجزيء ١٢٠ درجة مرتين، أو كررنا عملية الدوران لمرتين متتاليتين، ويرمز لذلك بالرمز C_3^2. لاحظ أن الشكل III يمكن الحصول عليه من الشكل الأصلي بدوران الشكل I، ١٢٠ درجة في اتجاه عكس دوران عقارب الساعة، أي C_3^{-1}. لكننا لو أدرنا الشكل الأصلي بزاوية قدرها ٣٦٠ درجة أو $3x2\pi/3$ أو C_3^3، ينتج الشكل IV. لاحظ أن هذا الشكل الأخير، IV، هو الذي ينتج بصرف النظر عن اتجاه الدوران، طالما أن الدوران يتم بزاوية قدرها ٣٦٠ درجة. من المهم أيضا أن نلاحظ أن كلاً من الشكلين II، III، يشبهان أو يكافئان الشكل الأصلي I، إذا ما أهلنا الأرقام (التي وضعت على ذرات الفلور لمجرد التوضيح، وبالطبع لا وجود لها في الحقيقة)، أما الشكل، IV فهو يكافىء الشكل I حتى مع الأرقام التي على ذرات الفلور. الشكل IV يسمى مماثلاً (Identical) للشكل I، وليس مكافئاً (Equivalent) له فحسب. ويمكننا أن نرمز لعمليات الدوران التي قمنا بها حول المحور C_3، كما يلي $C_3 , C_3^2 = C_3^{-1}$ و $C_3^3 = C_3^{-3} = E$. وهذه هي العمليات الثلاث الممكنة حول ذلك المحور. لقد سبق أن ناقشنا عنصر الذاتية وعملية الذاتية، وقلنا إنها العملية التي تساوي إجراء لا عملية، أو كأننا لم نقم بأية عملية على الإطلاق. وطالما أن العملية C_3^3 تساوي E، أي العملية الذاتية، يكون لدينا في الحقيقة عمليتا دوران فريدتان والثالثة تكتب هكذا $C_3^3 = E$.

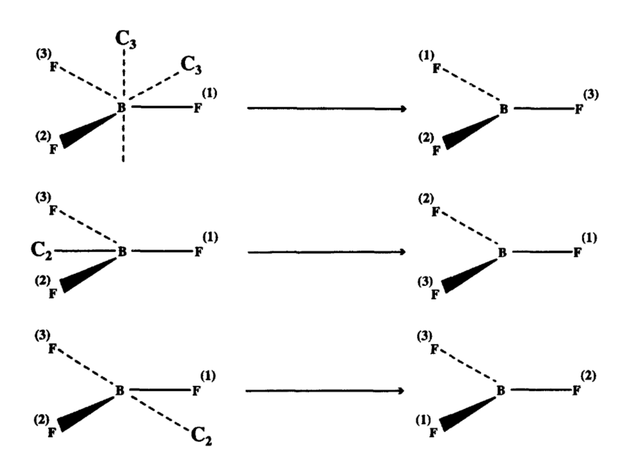
من الواضح أن الدوران بزاوية $2\pi/n$ حول محور C_n، بالتتابع عدد m مرة يرمز له بالرمز C_n^m. وفي كل حالة فإن $C_n^n = E$.

عدد عمليات الدوران التي تتولد أو تنتج عن محور تماثل C_n، هي n عملية دوران وهي $C_n , C_n^2 , C_n^3 , ..., C_n^{n-1} , C_n^n(= E)$.

وهذا غير عناصر التماثل السابقة، مركز التماثل ومستوى التماثل حيث يتولد عن كل منهما عملية تماثل واحدة فقط.

لعلنا لاحظنا أن عمليات الدوران المختلفة التي أجريت على جزيء BF_3، لم تؤثر في الذرة التي يمر بها محور التماثل الأساسي وهي ذرة البورون B. بناء على ذلك فإن أي عدد من الذرات يمكن أن يوجد على المحور، كذلك فقد لاحظنا وجود ثلاث ذرات من نوع F. وهكذا فإن وجود محور تماثل أصيل C_n، يستلزم وجود عدد n من الذرات التي تقع بعيدة عنه، وذلك لأن القيام بعدد n عملية يستلزم انتقال الذرة البعيدة عن المحور عدد n مرة، وبالتالي لا بد من وجود عدد n ذرة من نفس النوع.

من الممكن أن يحتوي جزيء ما على محور دوران وحيد، أو عدد من محاور الدوران من نفس الرتبة أو من رتب مختلفة. ولو أعدنا النظر مرة



شكل ١ - ٢٥ - عمليات دوران C_2 في جزيء BF_3

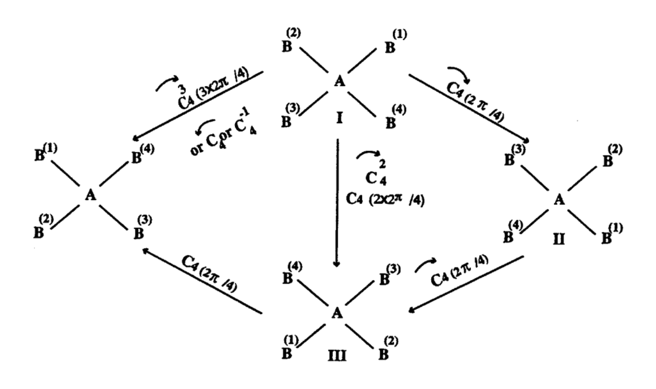
أخرى للجزيء الذي نحن بصدده، BF_3، لوجدنا أنه يحتوي على ثلاثة محاور أخرى من رتبة ٢، أي ثلاثة محاور من نوع C_2، متعامدة على المحور الأساسي C_3، وتوجد جميعها في مستوى التماثل الأفقي أو مستوى الجزيء. هذه المحاور الثلاثة وعمليات الدوران المترتبة عليها مرسومة في شكل ١ - ٢٥.

نلاحظ في الشكل السابق أن كل محور C_2، ينتج عنه عملية تماثل واحدة، رمزها C_2 أيضا. وذلك لأن العملية الثانية، أو تكرار عملية C_2 مرة ثانية سيعيد الجزيء إلى شكله الأصلي، أو كما سبق أن ذكرنا فإن $C_2^2 = E$. وطالما أن الذاتية E قد سبق أخذها في الاعتبار في حالة المحور الرئيسي C_3، فلا يصح أن نذكر العملية ذاتها مرتين في نفس الجزيء. وعموماً فقد يحدث أن نفس الشكل أو التوجه لجزيء ما ينتج عن تطبيق عمليتي تماثل مختلفتين تماماً، وكما سنرى فإنه من المهم أن ندرك هذا العدد المتضاعف من عمليات التماثل، وأن نضعه في حسابنا.

ثمة نتيجة مهمة نلاحظها من دراسة هذا الجزيء، وهي أن وجود محور ثلاثي C_3، ومحور ثنائي C_2 عمودي عليه، يعنى أنه لا بد من وجود المحورين الثنائيين C_2 الآخرين، عند زوايا 2/3، 4/3 بالنسبة للمحور الأول. وذلك لأن القيام بعملية دوران C_3، يولد المحور الثنائي C_2 الثاني من الأول، والقيام بعملية دوران C_3^2، يولد المحور الثنائي C_2 الثالث من المحور الأول.

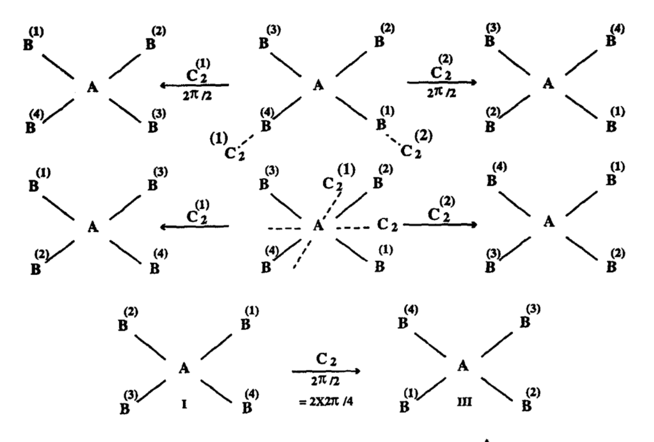
لكن محوراً متعامداً على المحور C_2، أو مستوى يحتوي على C_2 يدخل في نفسه بالقيام بعملية التماثلC_2، وعلى ذلك فلا نحتاج لوجود محاور أو مستويات من نفس النوع في هذه الحالة. أما وجود محور متعامد على محور C_n (حيث n عدد فردي) أو مستوى يحتوي على C_n، فإنه سيولد عدداً (n-1) من المحاور أو المستويات بعمليات تماثل C_n، كما ذكرنا في حالة C_3.

لمزيد من التوضيح حول عمليات الدوران، دعنا نناقش جزيئاً من نوع AB_4، المربع المستوى. في هذا الجزيء يوجد محور أساسي C_4، عمودي على مستوى الجزيء، ويمر خلال الذرة A. كما هو واضح من شكل ١-٢٦ فإن عمليات الدوران بزاوية ٩٠ درجة أو $2\pi/4$، حول المحور الرئيسي C_4، يتولد عنها في حالة التتابع أربعة أشكال لكننا لم نذكر في الرسم غير ثلاثة أشكال فقط، لأن الشكل الرابع ينتج عن دوران الجزيء بزاوية قدرها ٣٦٠، أو 2π، ليعطي الشكل الأصلي.



شكل ١-٢٦. تأثير عمليات الدوران حول المحور C_4 في جزيء AB_4 مربع مستوى

جزيء AB_4، المربع المستوى يشمل إلى جانب المحور الأساسي C_4، خمسة محاور أخرى من نوع C_2، كما هو مبين في الشكل التالي ١-٢٧. أربعة من هذه المحاور تقع في مستوى الجزيء، ويرمز لها بالرموز $C_2'^{(1)}$, $C_2'^{(2)}$, $C_2''^{(1)}$, $C_2''^{(2)}$ ، بناء على موقعها، والمحور الخامس C_2. الذي



شكل ١-٢٧. تأثير عمليات الدوران حول المحاور C_2 في جزيء مربع مستوى AB_4

يتواكب مع المحور الرئيسي. يلاحظ، من الشكل أن دوران الجزيء بزاوية قدرها ٣٦٠ درجة يعيد الجزيء إلى شكله الأصلي، ومن ثم فإن $C_4^4 = E$ وكذلك دوران الجزيء مرتين حول المحور الأساسي بزاوية قدرها ٩٠ درجة يعطي نفس الشكل الذي ينتج عن دوران الجزيء بزاوية قدرها ١٨٠ درجة حول المحور C_2، الذي يتواكب مع المحور الأساسي. ومعنى ذلك أن $C_4^2 = C_2$. وبناء على ذلك تكون مجموع العمليات المتفردة الموجودة في هذا الجزيء والناتجة عن محاور التماثل، وهي تشمل الذاتية، هي:

$$" C_4 , C_4^3 ,\ \ C_4^2 = C_2 , C_4^4 = E,\ \ 2C_2',\ 2C_2 "$$

لعلنا لاحظنا أن عملية الدوران C_4^2 تساوي عملية الدوران C_2. الدوران C_4^2 هو دوران بزاوية قدرها $2x2\pi/4$ أي $2\pi/2$، وهكذا يمكن كتابة $C_4^2 = C_2$. وبالمثل فضمن العمليات التي ينتجها المحور C_6، نجد

العمليات C_6^4 , C_6^3 , C_6^2 والتي يمكن كتابتها C_3^2 , C_2 , C_3، على التوالي. وعموما يمكن كتابة العملية C_n^m بوضع (m/n) في العلاقة 2π (m/n) وكنوع من التمرين يمكن التأكد من أن $E , C_6^5 , C_3^2 , C_2 , C_3 , C_6$ تتساوى في المعنى مع $C_6^6 , C_6^5 , C_6^4 , C_6^3 , C_6^2 , C_6$ على التوالي.

لنعد إلى الحالة السابقة AB_4، المربع المستوي، لمزيد من التوضيح، حيث يكون n للمحور الأساسي عدداً زوجياً. دعنا نأخذ محور $C_2^{(1)}$ العمودي على C_4. بإجراء عملية تماثل C_4، فإن $C_2^{(1)}$ يدور بزاوية 2π/4 وينتج محور ثنائي $C_2^{(2)}$ آخر. فإذا أجرينا عملية الدوران $C_4^2 (= C_2)$ حول المحور C_4 فإن $C_2^{(1)}$ سيدخل في نفسه، أي لا ينتج عنه محور آخر، وكذلك $C_2^{(2)}$ أيضا سيدخل في نفسه. عملية التماثل C_4^3 تأخذ $C_2^{(1)}$ إلى $C_2^{(2)}$ وكذلك $C_2^{(2)}$ في $C_2^{(1)}$ وهكذا. لأن C_4^2 هي في الحقيقة C_2 و C_4^3 هي فقط C_4 يتبعه C_2، فإن محور C_4، يتطلب أن المحور $C_2^{(1)}$ يصاحبه محور واحد آخر فقط من نفس النوع، وليس ثلاثة محاور C_2، أو (n-1) كما في حالة C_n، حيث n عدد فردي. ويمكن أن نعمم ذلك ونقول أن محور C_2، حيث n عدد زوجي، أو مستوى يحتوي C_n، سيصاحبه $(\frac{n}{٢} - ١)$ محوراً ثنائياً C_2.

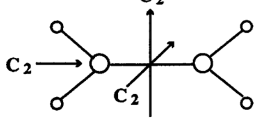
كما فعلنا سابقاً، دعنا ندرس بعض الأمثلة من الجزيئات المعروفة أو كثيرة التداول في الكيمياء، حتى نوضح بصورة أعم المحاور وعمليات الدوران الناتجة عنها.

- الجزيء CHBrCLF، الذي سبق ذكره، نموذج على الجزيئات التي لا يوجد بها أي نوع من محاور الدوران.

- الجزيئات الخطية، ويوجد بها محور لا نهائي يتواكب مع محور الجزيء. فطالما أن جميع الذرات في الجزيء الخطي تقع على ذلك المحور فإن

دوران الجزيء بأية زاوية مهما كانت، وبالتالي جميع (عدد لانهائي) الزوايا، تؤدي بالجزيء إلى شكل مكافىء أولا يمكن تمييزه من الشكل الأصلي. ويرمز لهذا المحور C_∞.

- جزيء الماء (شكل ١-٦) يوجد به محور دوران واحد رتبته ٢، أي C_2، يمر بذرة الأوكسجين O.
- لا يوجد جزيء به فقط محوران من نوع C_2.
- يوجد العديد من الجزيئات التي تحتوي على ثلاثة محاور ثنائية C_2، مثل جزيء الإيثيلين C_2H_4 (ethylene). كما في الشكل المقابل (شكل ١-٢٨).



شكل ١-٢٨. محاور C_2 في جزيء C_2H_4

- الجزيئات التي تحتوي على محاور ثلاثية (C_3) شائعة تماماً، وقد مر علينا جزيء BF_3 (شكل ١-٢٥).

كما أن الجزيئات التي من النوع التتراهيدرالي، AB_4، يوجد بها ثلاثة محاور ثلاثية كل منها يمر بالذرة A وإحدى ذرات B. ونفس العدد من المحاور الثلاثية يوجد في الجزيئات ذات التركيب الأوكتاهيدرالي AB_6.

- أما المحاور الرباعية C_4 فتوجد في الجزيئات ذات التركيب المربع المستوي AB_4، والمحور الرباعي يكون عموديا على مستوى الجزيء وعلى أربعة محاور ثنائية C_2، في مستوى الجزيء.
- المحور الخماسي يوجد في أيون سيكلوبنتاديينيل، Cyclopentadienyl ion $C_5H_5^-$ وهو متعامد على مستوى الجزيء وعلى أربعة محاور ثنائية C_2 في مستوى الجزيء.

- جزيء البنزين (شكل ١-٢٠) يوجد به محورسداسي C_6، عمودي على مستوى الجزيء، وعلى مجموعتين من المحاور كل منها يتكون من ثلاثة محاور ثنائية.
- النموذج المعروف من الجزيئات التي تحتوي على محور سباعي C_7، هو أيون التروبيليوم، Trupylium ion $(C_7H_7)^+$، المستوى.
- أما المحور الثماني C_8، فيوجد في جزيء الأورانوسين Uranocene $(C_8H_8)_2U$.

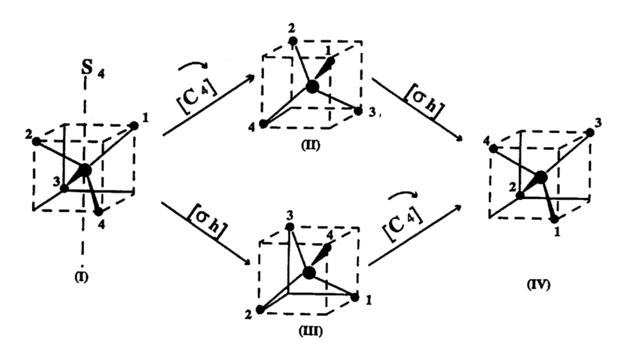
١-٧. محور الدوران غير الأصيل والدوران غير الأصيل (المحور التبادلي)

Improper Axis and Improper Rotation

محور الدوران غير الأصيل، أو غير الحقيقي، يشبه محور الدوران الأصيل، ولكن يختلف عنه في أنه بعد عملية الدوران يجب القيام بعملية انعكاس خلال مستوى تماثل عمودي على محور الدوران. ويرمز لمحور الدوران غير الأصيل بالرمز (S). أي أن الدوران غير الأصيل يتم على خطوتين: دوران حول محور، يتبعه انعكاس في مستوى عمودي على ذلك المحور. هذه العملية المزدوجة تسمى عملية دوران غير أصيل، وهي تصف الحالة الوحيدة حيث تتحد عمليتا تماثل (C متبوعة بـ σ) لتؤدي إلى عملية جديدة S. رتبة هذا المحور الذي تتم حوله عملية الدوران تضاف إلى رمزه، أي يكون الرمز S_n، تماماً كما في حالة محور الدوران الأصيل. وكذلك فعملية دوران غير أصيل بزاوية قدرها $2\pi/n$ يرمز لها بالرمز ذاته S_n. وطالما أن عملية الدوران غير الأصيل عملية مزدوجة، فإن وجود محور أصيل عمودي على مستوى موجود بصورة مستقلة يؤدي إلى وجود S_n. وفي الحقيقة ليس ضرورياً وجود محور أصيل ومستوى انعكاس كعناصر تماثل حتى يوجد محور S_n. بل ربما يكون المهم أن يوجد محور

تماثل غير حقيقي S_n، حيث لا يوجد محور C_n أو مستوى متعامد عليه. أي من الممكن أن يكونا وهميين.

دعنا نلق نظرة على جزيء CH_4، ذي التركيب التتراهيدرالي، كما في الشكل التالي (١-٢٩).



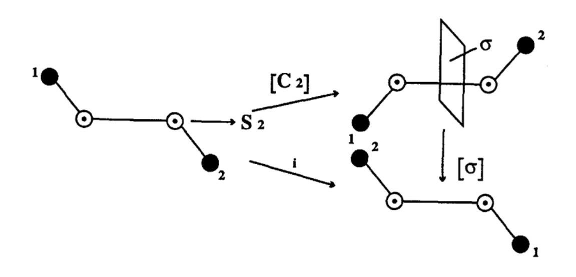
شكل ١-٢٩. محور S_4 في جزيء CH_4 التتراهيدرالي

هذا الجزيء يحتوي على محور تماثل غير أصيل S_4، وليس فيه محور تماثل أصيل C_4، أو مستوى تماثل σ، ومع هذا نجري عملية تماثل C_4 أو ندير الجزيء بزاوية قدرها $2\pi/4$، أو ٩٠ درجة وإن كانت لا تمثل عنصراً أو عملية تماثل حقيقية، ولذلك فهي بين قوسين.

ونلاحظ أن ترتيب عمليتي التماثل ليس مهماً، فالشكل النهائي (IV) الناتج بعد عمليتي التماثل، بصرف النظر عن ترتيبهما، يكافىء الشكل الأصلي (I). كذلك يلاحظ أن الشكلين (II) و(III) كل منهما يكافىء الآخر، دون النظر إلى الأرقام، إلا أن أياً منهما لا يكافىء الشكل (I).

ومعنى ذلك أنه لا C_4 ولا σ، يمثل عملية تماثل بنفسه، ولكن تتابعهما معا، في أي ترتيب، وهو ما يسمى عملية تماثل غير أصيلة S_4، هو عملية تماثل طالما أن هذا التتابع ينتج الشكل (IV) المكافىء للشكل (I).

وكما أن محور تماثل C_1 لا يعني عملية تماثل حيث $C_1 = E$، فإن محور S_1 يعني أيضاً تلك العملية السابقة. فالدوران بزاوية ٣٦٠ درجة، يتبعه انعكاس في مستوى عمودي على محور الدوران يعطي نفس النتيجة التي تنتج عن الانعكاس وحده. أو بكلمة أخرى، إن أي جزيء يحتوي على مستوى تماثل لا بد أن يوجد به محور S_1 عمودي على ذلك المستوى.



شكل ١-٣٠. محور S_2 [عمليات التماثل غير الحقيقية وضعت بين قوسين]

محور دوران S_2 يكافىء عملية ارتكاس (i). كما في الشكل ١-٣٠. وعلى ذلك فإن أي جزيء به مركز تماثل يوجد به أيضا عدد لا نهائي من الخطوط التي تمر بالمركز، وتمثل محاور دوران S_2.

حينما تكون رتبة المحور أكبر من ٢، فإن عمليات الدوران المترتبة عليه تمثل عمليات مختلفة بالنسبة لنفس عنصر التماثل. إن عنصر التماثل

S_n عموماً يولّد مجموعة من العمليات S_n , S_n^2 , S_n^3 ، . . . لكن بعض الاستنتاجات المهمة من هذه العمليات يجب ملاحظتها. هناك اختلافات بين مجموعة العمليات التي تنتج عن محور S_n حين تكون رتبة ذلك المحور عدداً زوجياً عن تلك التي عندما تكون n عدداً فردياً.

المحور S_n، حيث n عدد زوجي يولّد العمليات

$$S_n^n \quad , \quad ..... \quad , \quad S_n^3 \quad , \quad S_n^2 \quad , \quad S_n .$$

دعنا نأخذ S_6 مثالاً. محور S_6 ينتج عنه العمليات التالية

$$S_6^6 \quad , \quad S_6^5 \quad , \quad S_6^4 \quad , \quad S_6^3 \quad , \quad S_6^2 \quad , \quad S_6$$

بالنسبة للعملية S_6 فهي تساوي $C_6 + \sigma$، أما S_6^2 فتساوي $C_6^2 + \sigma^2$، ولكن $\sigma^2 = E$ و $C_6^2 = C_3$.

إذن $S_6^2 = C_6^2 = C_3$. وكذلك عملية التماثل S_6^3

حيث $S_6^3 = 3 \times 2\pi = S_2 = i$، و $S_6^4 = C_6^4 + \sigma^4$،

أي $S_6^4 = C_3^2$. عملية التماثل C_6^5 لا يمكن كتابتها بطريقة أخرى. ثم S_6^6 – وهي تعني أننا أجرينا C_6^6 و σ^6، وكل منهما تساوي E، إذن $S_6^6 = E$، وبالتالي تكون مجموعة العمليات المتوالدة عن محور S_6 هي:

$$E \quad , \quad S_6^5 \quad , \quad C_3^2 \quad , \quad i \; , \quad C_3 \quad , \quad S_6$$

لكن هذه المجموعة تشمل كل من عمليات التماثل التالية: E، C_3^2، C_3، وهي العمليات التي تنتج عن المحور الثلاثي C_3. ونستنتج من ذلك أن وجود محور تماثل غير أصيل S_6 يستلزم وجود محور تماثل أصيل C_3. وبصورة عامة فإن محوراً من نوع S_n رتبته زوجية يستلزم وجود محور تماثل $C_{n/2}$.

أما في حالة S_n حيث n عدد فرديّ. دعنا نأخذ حالة المحور S_7، والعمليات التي تتوالد عنه مرتبة في الجدول التالي ١-١.

1- $S_7 = C_7 + \sigma(\sigma + C_7)$	8- $S_7^8 = C_7$
2- $S_7^2 = C_7^2$	9- $S_7^9 = C_7^2 + \sigma$
3- $S_7^3 = C_7^3 + \sigma$	10- $S_7^{10} = C_7^3$
4- $S_7^4 = C_7^4$	11- $S_7^{11} = C_7^4 + \sigma$
5- $S_7^5 = C_7^5 + \sigma$	12- $S_7^{12} = C_7^5$
6- $S_7^6 = C_7^6$	13- $S_7^{13} = C_7^6 + \sigma$
7- $S_7^7 = \sigma$	14- $S_7^{14} = E$
	15- $S_7^{15} = C_7 + \sigma$

وهكذا فإن العمليات من S_7 وحتى S_7^{14}، أو بصورة عامة من S_n وحتى S_n^{2n} تختلف عن بعضها البعض الآخر. لكنها بداية من العمليات S_n^{2n+1} تتفق مع العمليات السابقة.

نلاحظ كذلك أن ستة من العمليات بالإضافة إلى E، يمكن اعتبارها عملية واحدة باستخدام الرموز S_7^n، بينما السبع عمليات الأخرى يمكن كتابتها C_7^n أو σ.

وكما رأينا فإن عنصر التماثل S_n، حيث n عدد فردي يتولد عنه عدد 2n من عمليات التماثل.

في جدول ١-٢ جمعنا عناصر التماثل وعمليات التماثل التي درسناها حتى الآن، والتي يجب أن نكون ملمين بها إلماماً جيداً.

جدول ١-٢ عناصر وعمليات التماثل.

الرمز	عنصر التماثل	عملية التماثل
E	الذاتية	
C_n	محور دوران أصيل	الدوران
σ	مستوى تماثل	انعكاس
i	مركز تماثل	ارتكاس أو انقلاب
S_n	محور دوران غير أصيل	دوران يتبعه انعكاس

كما سبق أن ذكرنا فإن عنصر الذاتية لا يؤدي إلى عملية حقيقية. ونحن نذكرها لأنها متضمنة في الحسابات النظرية للمجموعة.

١-٨. تجميع أو اتحاد أو حاصل تجميع عمليات التماثل

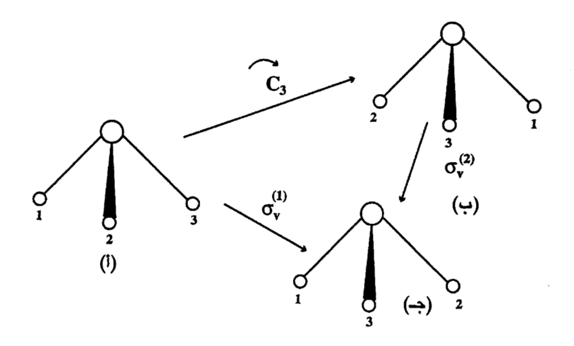
Combinations or Products of Symmetry Operations

حتى الآن وفيما سبق فقد ناقشنا كيفية وصف الأثر أو التأثير الناتج عن إجراء عملية تماثل على جزيء ما. وقد لاحظنا أنه من بين جميع عناصر التماثل التي ذكرناها، فإن عنصراً واحداً ينتج عن أو يشتمل على عمليتي تماثل متتاليتين، وهو محور الدوران غير الأصيل حيث. $S_n = \sigma_h$ C_n ولكننا الآن سنقوم بإجراء تجميع أو اتحاد عمليات تماثل مختلفة في الجزيء، أو سنتوسع فيما درسناه في الأجزاء السابقة. وكما نعرف فالجمع يعني إضافة شيء إلى شيء آخر. وهنا فإن جمع أو اتحاد عمليات التماثل

يعني إجراء عملية ما يتبعها إجراء عملية ثانية. وهكذا، فإن النتيجة التي نحصل عليها بعد إجراء عمليتين متتاليتين يسمى حاصل Product. وسنرى إذا ما كانت النتائج أو الحواصل التي نحصل عليها من تجميع أو اتحاد عمليات التماثل تؤدي أو لا تؤدي إلى أشكال وتوجهات مكافئة للشكل الأصلي للجزيء الذي ندرسه.

دعنا أولاً نتفق على طريقة مختصرة لكتابة العمليات المتتابعة. فإذا كتبنا أن AB = C، فإننا نعني بذلك أننا أجرينا العملية B ثم أتبعناها بالعملية A، ليكون التأثير الناتج مساوياً للتأثير الناتج عن العملية C. وبالتالي فإن ترتيب العمليات يكون من اليمين إلى اليسار. وبوجه عام فإن الترتيب يوجد اختلافاً في النتائج، على الرغم من أنه في بعض الحالات لا يكون هناك اختلاف ينتج عن ترتيب العمليات. وحينما يكون التأثير الناتج عن الترتيب BA هو نفسه الذي ينتج عن الترتيب AB، يقال إن العمليتين «متبادلتان» (commute). ومن المعتاد أن يقال عن عملية ما تنتج نفس النتيجة أو التأثير الذي نحصل عليه من تطبيق عمليتين أخريين، أو أكثر بأنها حاصل تلك العمليات. وعلى هذا فإن العملية C هي حاصل تطبيق عمليتي التماثل B ثم A. أي أن التأثير الناتج عن تطبيق العملية B ثم العملية A هو نفس التأثير الناتج عن إجراء العملية C وحدها.

دعنا نأخذ مثالا، وليكن جزيء الأمونيا NH_3، الذي يوجد به محور تماثل ثلاثي C_3، تنتج عنه عمليات التماثل E، C_3^2، C_3، كما يوجد به ثلاثة مستويات رأسية σ_v، كل منهم يمر بذرة النتروجين وبذرة هيدروجين (شكل ١-٧)، وبالتالي يكون عدد عمليات التماثل التي في جزيء الأمونيا ست، وهي $3\ \sigma_v$ ، C_3 ، $C_3^2\ (= C_3)$ ، E.



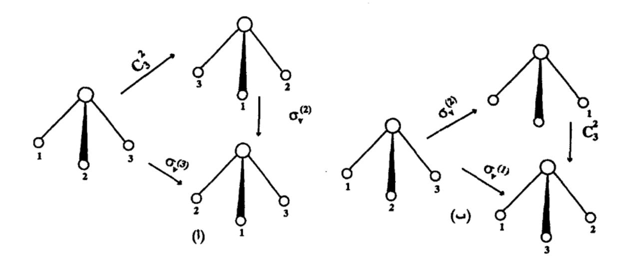
شكل ١ -٣١

فإذا أجرينا عملية التماثل C_3 ثم عملية انعكاس σ (2)، كما في شكل ١-٣١، نحصل على شكل (جـ) الذي يمكن الحصول عليه بإجراء عملية الانعكاس $\sigma_v^{(1)}$. ويعبر عن ذلك كما يلي:

$$\sigma_v^{(2)} \quad . \quad (C_3) \quad = \quad \sigma_v^{(1)}$$

حسب النظام المتبع في العمليات السابقة، فإن ذرات الجزيء تتحرك مع عمليات التماثل، أما الأرقام التي تدل على عمليات التماثل فإنها ترجع إلى الذرات وهي في الشكل الأصلي، أو بمعنى آخر فإن عنصر التماثل يظل ثابتاً. وحينما نكتب عملية الانعكاس $\sigma_v^{(2)}$، نعني انعكاس في المستوى الذي يمر بذرة الهيدروجين رقم (2) في الشكل الأصلي.

وبهذا تكون العملية $\sigma_v^{(1)}$ هي حاصل العمليتين C_3 ثم $\sigma_v^{(2)}$.



شكل ١-٣٢

في شكل ١-٣٢ · أجرينا أولاً عملية التماثل C_3^2 ثم عملية انعكاس في المستوى $\sigma_v^{(2)}$، وكان الشكل الناتج عن ذلك هو الشكل الذي ينتج عن إجراء عملية واحدة هي الانعكاس $\sigma_v^{(3)}$. أما الشكل ١-٣٢-ب فهو القيام بإجراء العمليتين السابقتين بترتيب معاكس، أي أن العملية $\sigma_v^{(2)}$ هي التي أجريت أولاً، ثم تبعتها العملية C_3^2، وكان الشكل أو التوجه الناتج هو أيضا ما ينتج عن عملية $\sigma_v^{(1)}$. ونلاحظ أنه في الحالتين فإن حاصل العمليتين هو انعكاس σ_v، وبالتالي فإن العمليتين C_3^2، σ_v هما عمليتان «متبادلتان» أي أن:

$$\sigma_v \quad . \quad C_3^2 \quad = \quad \sigma_v$$

$$C_3^2 \quad . \quad \sigma_v \quad = \quad \sigma_v$$

شكل ١-٣٣

دعنا نأخذ نموذجاً آخر، وليكن جزيء $CH_2 - CH_2$، كما في شكل ١-٣٣.

من الشكل يتضح أن $C_2(z)$ هو حاصل العمليتين $C_2(x)$ ثم $C_2(y)$، أو:

$$C_2(y) \quad . \quad C_2(x) \quad = \quad C_2(z)$$

وهكذا فإن وجود محور ثنائي $C_2(x)$، ومحور ثنائي آخر $C_2(x)$ متعامد عليه يستلزم وجود محور ثنائي ثالث $C_2(z)$ هو حاصل كل من المحورين (عمليتي التماثل) السابقتين. ولو أجرينا عملية التماثل $C_2(y)$ أولاً، ثم عملية التماثل $C_2(x)$ ثانياً، سنحصل على نفس النتيجة، وهذا يعني أن $C_2(x)$ و $C_2(y)$ عمليتان متبادلتان، وأزواج عمليات التماثل التالية تكون متبادلة عادة:

١ - عمليتي دوران حول نفس المحور.

٢ - عمليات انعكاس خلال مستويات تماثل متعامدة.

٣- ارتكاس وأي انعكاس أو دوران.

٤- عمليتي دوران C_2 حول محاور متعامدة.

٥- دوران وانعكاس في مستوى متعامد على محور الدوران.

كذلك فهناك بعض العلاقات المهمة حول حواصل اتحادات عمليات التماثل، وهي:

١- حاصل عمليتي دوران أصيل يجب أن يكون دوراناً أصيلاً.

٢- حاصل عمليتي انعكاس في المستويين A و B المتقاطعين بزاوية ϕ_{AB} هو دوران بزاوية $2\phi_{AB}$ حول المحور الذي يمثله خط التقاطع.

٣- حينما يوجد محور دوران C_n في مستوى يحتويه يجب أن يوجد عدد n من هذه المستويات، تفصلها زوايا $2\pi/2n$.

٤- حاصل عمليتي دوران C_2 حول محاور تتقاطع بزاوية θ هو دوران بزاوية 2θ حول المحور المتعامد على مستوى المحاور C_2.

٥- أي محور دوران أصيل رتبته زوجية، ويتعامد على مستوى انعكاس يولد مركز تماثل، أي:

$$C_{2n}^{n}\sigma = \sigma C_{2n}^{n} = C_2\sigma = \sigma C_2 = i$$

$$C_{2n}^{n} i = i C_{2n}^{n} = C_2 i = i C_2 = \sigma$$

ثمة نقطة مهمة أخرى حول عناصر التماثل، ونعني بها عناصر التماثل المتكافئة. فلو أن عنصر تماثل A تحول إلى العنصر B بعملية تماثل تولدت عن عنصر تماثل ثالث X، يترتب على ذلك بالطبع أن B من الممكن أن يعود إلى A بتطبيق العملية X^{-1}. العنصران A و B يقال إنهما متكافئان Equivalent. فإذا كان العنصر A ما زال يمكنه التحول إلى عنصر ثالث

C، فلا بد من وجود طريقة ما لتحويل العنصر B إلى العنصر C، وتكون العناصر الثلاثة A، B و C مجموعة متكافئة. وبوجه عام فإن أي مجموعة من عناصر التماثل تختار بحيث يمكن تحويل أي عضو فيها إلى أي عضو آخر بواسطة إجراء عمليات التماثل، فإنه يقال عنها إنها مجموعة من عناصر التماثل المتكافئة.

وعلى سبيل المثال، فإن أياً من محاور التماثل الثنائية التي تقع في مستوى جزيء مثل AB_3، المثلث المستوي، يمكن أن يتحول أحدها إلى الآخرين بإجراء دوران بزاوية $2\pi/3$ أو $2x2\ \pi/3$، والتي هي عمليات تماثل. هذه المحاور الثنائية الثلاثة يقال عنها: إن كلاً منها يكافىء الآخر. أما في جزيء AB_4، المربع المستوي، فيوجد أربعة محاور ثنائية في مستوى الجزيء. اثنان منها C_2 و C_2' يقعان مع المحاور BAB، والآخران C_2''، C_2''' ينصفان الزوايا BAB. هذا الجزيء يحتوي أيضا على أربعة مستويات تماثل، كل منها متعامد على مستوى الجزيء، ويقطعه بطول واحد من المحاور الثنائية. والآن من السهل أن نوضح أن C_2 يمكن تحويله إلى C_2'، والعكس صحيح، وأن C_2'' يمكن تحويله إلى C_2'''، أو العكس. وهكذا فإن C_2 و C_2' يكون مجموعة متكافئة بينما C_2'' و C_2''' يُكَوِّن مجموعة أخرى. وبالمثل فإن اثنين من مستويات التماثل تشكل مجموعة متكافئة، ولكنهما لا يكافئان أياً من الاثنين الآخرين، اللذيْن يشكلان معا مجموعة متكافئة أخرى.. وعلينا أن نلاحظ أيضا أن الذرات الثلاث F، في جزيء BF_3، وذرات الهيدروجين الثلاث في جزيء الأمونيا هي ذرات متكافئة. والذرات المتكافئة، هي تلك التي تتبادل معاً بواسطة عمليات التماثل. لاحظ أن جزيء الأمونيا يحتوي كذلك على ثلاثة مستويات رأسية متعامدة، ومتكافئة لأن كلاً منها يمكن أن يتحول إلى الآخر بعملية تماثل حول المحور C_3، كما في جزيء BF_3.

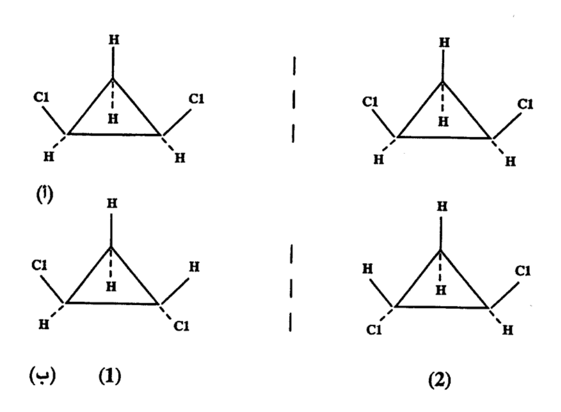
١-٩. التماثل والنشاط الضوئي

Symmetry and Optical Activity

ظاهرة النشاط الضوئي هي قدرة بعض المواد الكيميائية على أن تدير الضوء المستقطب إلى اليمين أو اليسار. وأول من درس هذه الظاهرة بالتفصيل هو «لويس باستير» (١٨٢٢-١٨٩٥) باستخدام بلّورات حامض الطرطريك. وقد وجد أن البلورات النشيطة ضوئياً تحتوي بعض الأوجه التي لا توجد في النوع الثاني عديم النشاط. وبمقارنة نوعي البلورات تبين له أن البلورات عديمة النشاط الضوئي متماثلة، بمعنى أن كل جزء منها يشبه الجزء الآخر تماماً، أما البلورات النشيطة فهي غير متماثلة، أي أن جزءاً منها لا يشبه الآخر. وبناء على ذلك بدا له أن النشاط الضوئي يعتمد على البلورات غير المتماثلة، أو على عدم التماثل في البلورات. وبتحضير عينة أخرى من البلورات كبيرة الحجم من النوع غير النشيط ضوئياً، وجد باستير أن تلك العينة تحتوي على نوعين من البلورات بنسبة متساوية تقريباً. ومع أن كلًا منهما غير متماثل، إلا أن إحداهما تدير مستوى الضوء المستقطب إلى اليمين بينما تديره الأخرى إلى اليسار. أما الخليط منهما فهو غير نشط ضوئياً، لأن تأثير أحدهما يلغي تأثير الآخر.

المهم أنه لكي نتأكد من أن جزيئاً ما له خاصية النشاط الضوئي، يجب اختبار صورته في المرآة، مع صورته الأصلية، فإذا تطابقا تماماً فإن الصورتان متشابهتان ولا يكون الجزيء في هذه الحالة نشيطاً ضوئياً. أما إذا لم يتطابق كل من الأصل وصورته في المرآة معاً، فإن الجزيء يكون نشيطاً ضوئياً، ويمكن بالتالي تحليله، كما في المثال التالي: (شكل ١-٣٤).

نلاحظ في الشكل السابق (١-٣٤-أ) أن الشبيه cis وصورة مرآته يتطابقان تماماً، وبالتالي فهما متشابهان (Identical). وعلى العكس من ذلك



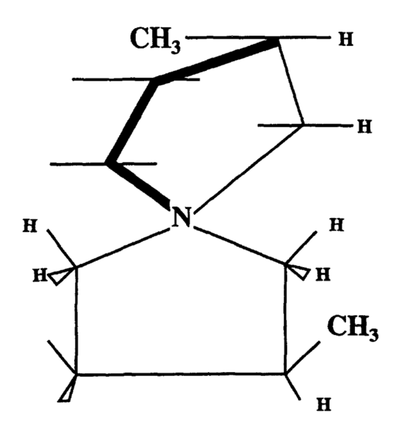
شكل ١-٣٤. الشبيهان Cis, ‎-Trans للمركب ١، ٢ - ثاني كلوروسيكلوبروبين

فإن الشبيه trans- وصورة مرآته غير منطبقين كل على الأخرى، ومن ثم فإن الشبيه trans - نشيط ضوئياً ويمكن تحليله إلى المشابهين 2,1. عادة ما يكون من السهل نسبياً رسم صورة المرآة لتركيبٍ ما، ولكن اختبار إمكانية تطابقهما (الصورة والأصل) من الممكن أن تؤدي إلى خداع ومن ثم يستحسن البحث عن وسيلة أخرى للتأكد من النشاط الضوئي لجزيء ما.

من الممكن - رياضياً - إيضاح أن شرط النشاط الضوئي، أي عدم تطابق الجزيء الأصلي مع صورة مرآته، يكافىء عدم وجود محور غير أصيل (أو محور تبادلي) من أي رتبة S_n. وبالمثل، فإن وجود محور S_n كاف لتوضيح أن الجزيء وصورته قابلان للتطابق، ومن ثم فالجزيء يكون غير نشيط ضوئيا. جميع الجزيئات التي لا تحتوي على محور S_n من أي رتبة، يقال إنها غير متماثلة Dissymmetric، وهي نشيطة ضوئياً، أي أن الجزيء وصورة مرآته لا يمكن جعلهما يتطابقان في الفراغ بأي نوع من حركات

الدوران (Rotation) أو الانتقال (Translation) للجزيء ككل. ونعيد القول بأن مستوى المرآة (Mirror plane) يكافىء S_1، ومركز التماثل يكافىء S_2، ومن ثم فالجزيئات التي تحتوي على عناصر التماثل هذه، تكون صورة المرآة لها منطبقة على الجزيء الأصلي وبالتالي فهي غير نشيطة ضوئياً.

فإذا فحصنا الجزيء (1) trans-1,2- dichlorocyclopropane في الشكل السابق، يمكن التأكد من وجود محور C_2 في مستوى الحلقة الثلاثية الأعضاء (three-membered) يمر خلال الرابطة التي بين ذرتي الكربون اللتين تحملان الكلور، وذرة كربون مجموعة الميثيلين (CH_2). ولما كان الجزيء لا يوجد به محور، S_n، وعلى الرغم من ذلك، فهو جزيء نشيط ضوئياً. من ناحية أخرى لأن الشكلين 1، 2 لكل منهما محور C_2، فهما لا يفقدان التماثل، بمعنى أنهما غير متماثلين (Dissymmetric) ولكنهما ليسا فاقدين



شكل ١-٣٥. جزيء يحتوي فقط على محور S_4

التماثل (Asymmetric). التماثل الوحيد الذي تملكه المركبات غير المتماثلة (النشيطة ضوئياً) هو محور أو أكثر من نوع C_n، على الرغم من أن عدداً من المركبات غير المتماثلة يوجد بها محور C_2، فإن معظم المركبات النشيطة ضوئياً تكون فاقدة للتماثل أو غير متماثلة، ومن ثم يوجد بها C_1 فقط.

المركب المبين في الشكل السابق (شكل ١-٣٥) يوجد به محور S_4، وهو يقطع كلًا من الحلقتين (rings) وذرة النتروجين، ولكن لا يوجد مستويات تماثل (S_2). هذا المركب خُلِّق كيميائيا ووجد أنه غير قابل للتحليل (Unresolvable). المحور S_4 هو بالضرورة محور C_2 أيضاً، ولكن كما ذكرنا سابقاً، إذا كان محور C_2 فقط هو عنصر التماثل الوحيد الموجود، فإن الجزيء يكون نشيطاً ضوئياً. وباختصار:

إذا كان الجزيء يحتوي فقط على C_n، فهو غير متماثل (Dissymmetric) وبالتالي نشيط ضوئياً. فإذا كانت $n=1$ فالجزيء يكون فاقداً للتماثل (Asymmetruc) كما أنه غير متماثل (Dissymmetric). وإذا كانت $n > 1$ فالجزيء يكون غير متماثل. إذا كان الجزيء يحتوي على S_n بأية قيمة لـ n فالجزىء لا يكون نشطاً ضوئياً. جميع الجزيئات النشيطة ضوئياً لا بد أن تكون غير متماثلة (Dissymmetric)، ولكن ليست كل الجزيئات غير المتماثلة فاقدة للتماثل (Asymmetric).

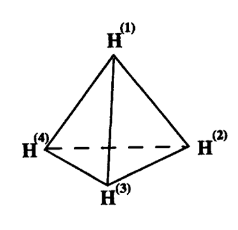
١-١٠. التماثل وعلاقته بالتكافؤ الكيميائي والمتشابهات

Symmetry and Chemical Equivalence and Isomers

في الجزيئات مثل الميثان CH_4، والإيثان C_2H_4، والبنزين C_6H_6 والإيثيلين C_2H_4 فإن جميع ذرات الهيدروجين تكون متكافئة كيميائياً. في كل من هذه الجزيئات فإن جميع ذرات الهيدروجين تتبع نفس الزمرة (set). أما جزيء البروبين (Propane) فهو يحتوي على ست ذرات هيدروجين

لمجموعتي الميثيل تتبع نفس الزمرة، وذرتي هيدروجين لمجموعة الميثيلين تكونان زمرة أخرى. والسؤال الآن عن كيفية التأكد من أن ذرات الهيدروجين المذكورة آنفاً هي أعضاء في زمرة واحدة وأنها متكافئة كيميائياً؟

إذا ما كانت ذرات الهيدروجين H متكافئة كيميائياً وأنها أعضاء في زمرة واحدة، فإن إحلال واحدة منها محل أخرى ينتج عنه جزيء مشابه تماماً للجزيء الأول ولأي جزيء ينتج عن إحلال الذرة H محل أية ذرة أخرى من نفس الزمرة. ولكي تكون زمرة من الذرات متكافئة كيميائياً فيجب أن تؤدي بنجاح فحص إحلال الذرات. غير أنه يمكننا تخمين نتائج هذا الفحص بواسطة التماثل. فإذا فحصنا جزيء الميثان في الشكل التالي: (شكل ١-٣٦).



شكل ١-٣٦. التركيب الرباعي الأوجه المنتظم لجزيء الميثان

نلاحظ أن المحور C_2 المار خلال مركز القمة والأوجه المقابلة من H_1 إلى H_3 والعكس، ومن H_2 عبر H_4 أو العكس، وكذلك المحور C_2 المار خلال مركز الأوجه الجانبية والتي تحمل H_1 إلى H_2 والعكس، H_3 إلى H_4 أو العكس. وطالما أن H_1 يمكن أن تحل محل أيٍّ من ذرات الهيدروجين الأخرى بواسطة عملية التماثل C_2 فإن ذرات الهيدروجين الأربع تكون متكافئة.

بطريقة أخرى، يمكن أن نبين التكافؤ بواسطة المحاور C_3. الدوران حول المحور C_3 المار بالمركز الذي تحتله ذرة H_1 وذرة C التي في مركز التتراهيدرون يحول الذرة H_2 إلى H_3 و H_3 إلى H_4 و H4 إلى H_2. أما الدوران حول المحور C_3 المار خلال الذرة H_3 والكربون C والحافة المقابلة

فإنه يؤدي إلى تبادل الأماكن بين ذرات الهيدروجين H_1 و H_2، H_4.
وهكذا فإن ذرات الهيدروجين الأربع تكون متكافئة، حيث يمكن انتقال أو تحويل كل منها إلى الأخرى بعملية C_3 المناسبة. وهكذا فإن الذرات أو المجموعات (مثل مجموعة الميثيل) تكون متكافئة إذا أمكن تبادلها معا من خلال دوران الجزيء أو المجموعات حول محور تماثل C_n $(n > 1)$. بناء على ذلك يمكن تعريف الذرات المتكافئة في جزيءٍ ما بأنها تلك التي يمكن تبادلها معا من واحدة لأخرى بعمليات التماثل. ويمكن تعميم تلك النتيجة على عناصر التماثل أيضاً، بمعنى هل توجد عناصر تماثل متكافئة؟ نعم. فلو أن عنصر تماثل A تحول إلى العنصر B بعملية تماثل تولدت عن عنصر ثالث X، فإن B يمكن أن تعود ثانية إلى A بتطبيق عملية التماثل X^{-1}. في هذه الحالة يقال عن العنصرين A و B إنهما متكافئان. فإذا ما أمكن تبادل A مع عنصر ثالث C، فلا بد من وجود طريقةٍ ما لتبادل B مع العنصر C، ويقال عن العناصر الثلاثة A، B و C إنهم يكونون زمرة متكافئة. وبوجه عام، فأي زمرة من عناصر التماثل تختار بحيث إن أي عضو فيها يمكن تحويله أو تبادله مع أي عنصر آخر، ومع جميع العناصر الأخرى بواسطة بعض عمليات التماثل فإنها تعرف بأنها زمرة من عناصر التماثل المتكافئة.

إذا أحللنا ذرة كلور محل ذرة هيدروجين في جزيء الميثان، ينتج جزيء الكلوروميثان CH_3Cl. فحص هذا الجزيء كما في شكل ١-٣٧، يوضح وجود محور C_3 يمر خلال ذرة الكلور وذرة الكربون ومركز القاعدة المثلثة التي يكونها ذرات الهيدروجين الثلاث. إن دوران الجزيء حول هذا المحور سيحول ذرات الهيدروجين الثلاث كل منها إلى الأخرى، ومن ثم فإن هذه الذرات تشكل زمرة متكافئة. ليس هناك أية وسيلة، أو عملية تماثل يمكنها تبادل ذرة الكلور محل ذرة أخرى. ذرة الكلور إذن تمثل زمرة

Cl
C
H H H

(a) CH_3Cl

H H H H H H

(b) staggered C_2H_6

8 1 7 2 6 3 5 4

شكل ١-٣٧

منفردة. وطالما أن إحلال ذرة الكلور محل أيّ من الذرات الهيدروجين الأربع يؤدي إلى نفس النتيجة، إذن لا يوجد لهذا الجزيء أكثر من مركب واحد. كذلك فإن إحلال ذرة هيدروجين في جزيء لـ الكلوروميثان، يؤدي إلى تكوين كلوريد الميثيلين CH_2Cl_2، وهنا أيضاً لا يوجد غير مركب واحد. بنفس الحجج أو حجج مشابهة يمكن تعيين عدد المتشابهات الناتجة عن إحلال ذرات الهيدروجين، مثلا، بأية ذرات أو مجموعات أخرى في أي جزيء. دعنا نناقش جزيء الإيثان (شكل ٢٨-b) في تشكيل Staggered. إن دوران الجزيء حول المحور C_3 العمودي على مستوى الورقة والمار خلال ذرتي الكربون، يحمل أو يبادل ذرات الهيدروجين لكل مجموعة ميثيل، مع بعضها البعض الآخر، بينما العملية C_2 حول المحور (الخط المنقط) الذي في مستوى الورقة والعمودي على C_3 يبادل ذرات الهيدروجين التي في الجبهة الأمامية مع ذرات الهيدروجين التي في الخلف (البعيدة) أو العكس، وهكذا فإن جميع ذرات الهيدروجين في هذا الجزء تكون متكافئة. وطالما أن لدينا زمرة واحدة فقط من ذرات الهيدروجين،

فلن يكون هناك غير مركب واحد إذا قمنا بإحلال ذرة هيدروجين بذرة أو مجموعة أخرى.

في حالة جزيء النفتالين (شكل ١-٣٧) نلاحظ أن ذرات الهيدروجين H_1 و H_4، H_5 و H_8، H_2 و H_3، H_6 و H_7 يمكن تبادلها من خلال عملية انعكاس في المستوى xy، بينما الانعكاس في المستوى العمودي zx يؤدي إلى تبادل كل من ذرتي H_1 و H_8، H_4 و H_5، H_2 و H_7، H_3 و H_6. وهكذا توجد زمرتان من ذرات الهيدروجين وهما: H_5، H_4، H_8، H_1 و H_7، H_6، H_3 ، H_2. بناء على ذلك يمكن وجود مركبين فقط إذا أحللنا ذرة هيدروجين واحدة بذرة أو مجموعة أخرى.

١-١١ . العزوم القطبية Dipole Moments

العزم القطبي ينتج عن عدم تساوي المساهمة الألكترونية بين الذرات، وهو مثل كل المتجهات (Voctors)، أي خاصية ذات قيمة واتجاه (Direction). وعلى الرغم من أنه خاصية متجهة فإن العزم القطبي خاصية استاتيكية وليست ديناميكية للجزيء. والخواص الاستاتيكية يجب أن تظل ثابتة أو لا تتغير بأي عملية تماثل في الجزيء. وحتى تظل غير متغيرة، فإن متجه العزم القطبي يجب أن يقع على أي من عناصر التماثل. الجزيئات التي تحتوي على مركز تماثل لا يمكن أن يكون لها عزم قطبي، لأن المتجه لا يمكن أن يقع على نقطة. كذلك فالجزيئات التي لها أكثر من محور C_n $(n > 1)$ أيضاً لا يمكن أن يكون لها عزوم قطبية لأن المتجه لا يمكن أن يتطابق أو يتواكب مع محورين مختلفين. وهكذا فالجزيئات التي تحتوي فقط على محور C_n وحيد $(n > 1)$، أو تحتوي σ ولا يوجد $(n > 1)$ C_n يمكن أن يكون لها عزوم قطبية. يضاف إلى ذلك الجزيئات التي لها $C_n(n > 1)$ ومستويات تماثل محتوية على المحور C_n، يكون لها عزوم قطبية.



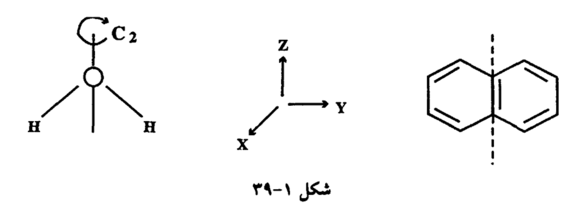
شكل ١-٣٨. العزوم القطبية

في جزيئات مثل الماء H_2O والأمونيا NH_3 (شكل ١-٣٨) يحتوي الماء على محور C_2 ومستويي تماثل σ يتقاطعان عند C_2. أما جزيء الأمونيا فيمتلك ثلاث مستويات σ تتقاطع عند المحور C_3.

في جميع هذه الجزيئات، وفي كل الحالات الأخرى، فإن متجه العزوم القطبية يجب أن يقع على جميع عناصر التماثل في الجزيء، ومن ثم يتحدد اتجاه العزم القطبي. ومع هذا فإن قيمة العزم القطبي أو نهايته الموجبة والسالبة لا يمكن تعيينها من خلال التماثل فقط.

١-١٢ . قواعد تحديد أنظمة الإحداثيات والمحاور

لنفرض أن لدينا جزيء الماء H_2O كما في الشكل التالي:



شكل ١-٣٩

من الممكن أن ينطبق محور التماثل C_2 مع المحور الإحداثي z، أو مع المحور x، وهكذا. بناء على ذلك فمن المستحسن أن يرسم الجزيء أو

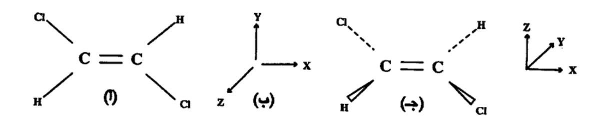
يسكّن في نظام إحداثي متفق عليه حتى يقل الالتباس كلما أمكن، وحتى يتم توصيل المعلومة بسهولة ويسر. وهناك بعض القواعد التي تطبق على نطاق واسع، وإن لم تكن عالمية. هذه القواعد هي:

١- يسكن أو يوضع أصل (Origin) النظام الإحداثي عند مركز ثقل الجزيء.

٢- نحدد المحور z كما يلي:

أ- إذا وجد محور دوران وحيد، يؤخذ هذا المحور على أنه المحور z. وهكذا فإن المحور C_2 يكون هو المحور الإحداثي z. في كل من جزيء الماء والنفتالين، في الشكل السابق (شكل ١ - ٣٩). والمحور z يؤخذ عادة على أنه المحور الرأسي.

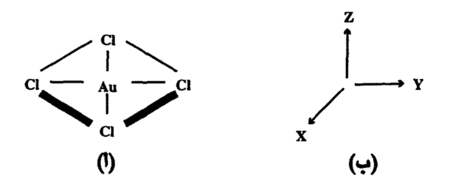
الجزيء trans-dichloroethylene جزيء مستوٍ. إذا رسم بحيث تكون جميع الذرات في مستوى الورقة (شكل ١-٤٠)، فإن المحور z يكون عادة هو المحور العمودي على مستوى الورقة (شكل ١-٤٠-ب). إن تحديد مستويات التماثل على أنها عمودية أو أفقية، يتم على أساس المحور الأساسي z، الذي يؤخذ عادة على أنه المحور الرأسي. فإذا رسم الشكل السابق (١-٤٠-أ) على سبورة، فإن المستوى xy سيبدو وكأنه رأسي، ولكن الصحيح أن يرمز إليه على أنه أفقي σ_h (Horizontal)، وذلك لأنه عمودي على المحور C_2. من الممكن رسم الجزيء على السبورة بحيث



شكل ١-٤٠. تحديد المحاور في جزيء trans-dichloroethylene

يكون مستواه عمودياً على السبورة كما في شكل ١-٤٠-جـ. في هذه الحالة يكون المحور z هو المحور العمودي أو الرأسي، وبالتالي يكون المستوى σ_h أفقياً كالمعتاد.

ب- إذا كان الجزيء يحتوي على أكثر من محور دوران، يكون المحور ذو الرتبة الأعلى، هو المحور الرأسي، كما يكون هو المحور z.
على سبيل المثال، جزيء $[AuCl_4]^-$ يحتوي على محور رباعي C_4، وأربعة محاور ثنائية C_2، اثنان منهما يتفقان مع محاور الإحداثيات الموجهة إلى الزوايا والآخران يقطعان الحواف المقابلة في المربع، كما في شكل ١-٤١. بناء على ذلك يكون المحور C_4 في مستوى الورقة هو المحور z (شكل ١-٤١-ب)، طالما أن الجزيء مرسوم بحيث أن مستوى الجزيء عمودي على مستوى الورقة. وطالما أن مستوى الجزيء عمودي على المحور z الرأسي، فهو بالتالي مستوى أفقي σ_h.



شكل ١-٤١. تحديد المحاور في جزيء $[AuCl_4]^-$

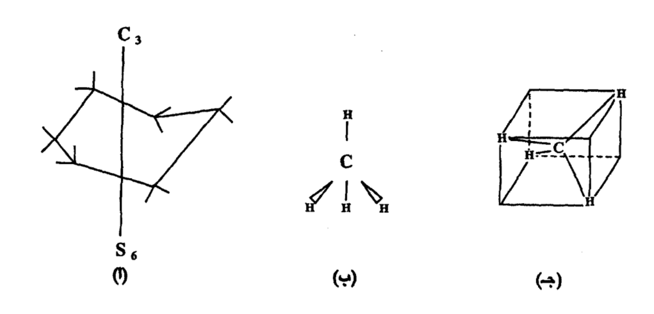
جـ- إذا وجد عدد من محاور الدوران ذوات الرتب الأعلى، فإن المحور الذي يمر خلال أكبر عدد من الذرات يؤخذ على أنه المحور z.
على سبيل المثال، في جزيء الإيثيلين (شكل ١-٤٢-أ) حيث يوجد ثلاثة محاور ثنائية متساوية، فإن المحور الرأسي z، يؤخذ

على أنه المحور الذي ينطبق على الرابطة C-C (١-٤٢-ب). أما إذا رسم الجزيء كما في شكل (١-٤٢-جـ) فإن المحور الرأسي العادي يكون هو المحور z. نفس الشيء بالنسبة لجزيء النفتالين (شكل ١ - ٤٢ - هـ).

شكل ١ - ٤٢

بعض الجزيئات تملك محور C_n وكذلك محور S_{2n} $(n > 1)$ يتطابقان معاً، مثل جزيء السيكلوهكسين (Chair Cyclohexane) كما في شكل (١ - ٤٣ - أ). الذي يحتوي على محور C_3، S_6 متطابقان. هذا المحور يؤخذ على أنه المحور z. في الجزيئات ذات التركيب التراهيدرالي، يوجد بجانب محاور C_2، S_4، محاور تماثل C_3، وهي المحاور التي تتطابق مع الروابط C-H، كما في شكل ١-٤٣-ب. في مثل هذه الحالات يوجد وصفان مختلفان، كل منهما يخدم أغراضا مختلفة. في الشكل (ب)، يؤخذ أحد المحاور الثلاثية C_3 على أنه محور رأسي، وهنا يرقد الجزيء على أحد أوجهه. أما في الشكل (جـ)، فالجزيء يوجد داخل مكعب، وهذا الرسم

لتوضيح المحاور S_4 الثلاثة (وبالتالي C_2 المنطبق عليه). يكون أحد هذه المحاور رأسياً، بنما يكون الآخران أفقيين، وهذا التشكيل هو المفضل عادة.



شكل ١-٤٣

٣- تحديد المحور x، يكون كما يلي:

أ- إذا كان الجزيء مستوياً (Planar)، والمحور z يقع في هذا المستوى، يختار المحور x بحيث يكون عمودياً على هذا المستوى، أي عمودياً على مستوى الجزيء، كما في جزيئات الماء والنفتالين التي مرت سابقاً. في هذه الجزيئات فإن المحور z يكون رأسيا ويرسم الجزيء في مستوى الورقة ويكون المحور x هو العمودي على الورقة.

ب - إذا كان الجزيء مستوياً والمحور z عموديا على هذا المستوى، فإن المحور x (الذي يقع مع المحور y في مستوى الجزيء) يختار

بحيث يمر بأكبر عدد من الذرات. أما في جزيء مثل $[AuCl_4]^-$
تكون المحاور متكافئة، وبالتالي يكون الاختيار حراً.

وعلى الرغم من أن هذه القواعد يعمل بها بصورة واسعة النطاق، فإنه يلزم تحديد المحاور في العادة، حتى يتحاشى أي التباس محتمل.

١-١٣ . تماثلية ولا تماثلية الخواص الديناميكية للجزيئات

Symmetric and Antisymmetric Behavior of Dynamic Properties

لقد سبق أن ناقشنا الخواص التماثلية للجزيء على ضوء تركيبه الهندسي، كما تناولنا العزوم ثنائية القطبية. كل من التركيب الهندسي والعزم القطبي خواص استاتيكية للجزيء. والسؤال الآن عن تماثلية الخواص الديناميكية للجزيء، بمعنى البحث عما إذا كانت خاصية معينة متماثلة أو تماثلية (أي لا تتغير) أو لا تماثلية، إذا أجرينا عمليات التماثل المناسبة على الجزيء. جميع الخواص يجب أن تكون (أو يجب أن تكون قابلة للتحليل إلى عناصر تكون) تماثلية أو لا تماثلية إذا أجرينا عمليات التماثل المناسبة على الجزيء. وحتى ندرك إذا ما كانت خاصية ما تماثلية أو لا تماثلية، يجب أن نفهم بوضوح تام تلك المصطلحات (تماثلية ولا تماثلية الخواص أو السلوك). وسنبدأ بفحص الحركات، وبالأخص، الحركات الانتقالية (Translation) للأجسام أو الجزيئات.

إذا وقفنا أمام مرآة مصقولة وألقينا بكرة إلى أعلى في الهواء بموازاة المرآة، فسنرى أن صورة الكرة (الناتجة عن الانعكاس في المرآة) تتحرك أيضا إلى أعلى وبنفس السرعة.

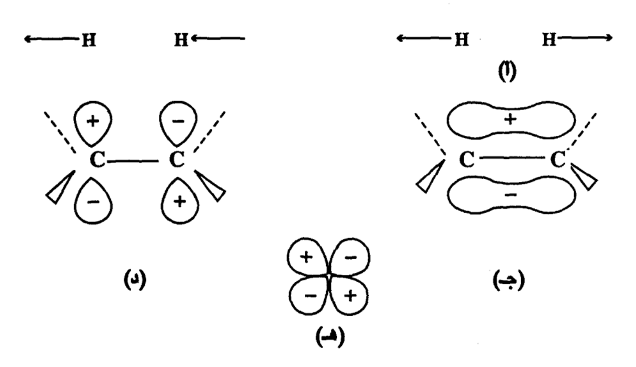
حينما تصل الكرة إلى أقصى نقطة لها، فإنها تعكس اتجاهها وتعود إلى أسفل، نلاحظ أن الصورة أو الانعكاس في المرآة فعل نفس الشيء، من تغيير الاتجاه والعودة إلى أسفل مثل الكرة تماما. حركة الكرة هذه إلى

أعلى وإلى أسفل يقال إنها حركة تماثلية بالنسبة للانعكاس في مرآة موازية للحركة، وذلك لأن الحركة الواقعية وانعكاسها يتحركان أو يسيران بنفس الاتجاه، وبنفس المقدار (السرعة في هذه الحالة). فإذا ما ألقينا الكرة مباشرة في اتجاه المرآة، أي أن تكون الحركة عمودية على المرآة. في هذه الحالة فإن صورة الكرة أو انعكاسها يتحرك بنفس السرعة مثل الكرة تماماً، لكن بينما تتحرك الكرة في اتجاه المرآة وبعيداً عن الملقى، فإن الصورة تتحرك في الاتجاه المعاكس أي في اتجاه الملقى لدرجة أن تتصادم الكرة والصورة عند المرآة. إن حركة الصورة (أو الانعكاس) الآن يكون لها نفس المقدار (السرعة)، ولكن في عكس اتجاه (أو إشارة) حركة الكرة (أو أي جسم). وهكذا فإن الحركة (أو الانتقال) المتعامدة على المرآة يقال إنها لا تماثلية بالنسبة للانعكاس في المرآة.

فإذا وضعنا هذه الحركات في نظام إحداثي كارتزي، بحيث يكون المحور z رأسياً وفي مستوى الورقة، والإحداثي x عمودي على الورقة، أما الإحداثي y فيكون أفقيا وفي مستوى الورقة، سنرى أنه بالنسبة للانعكاس في المستوى الرأسي، أي الحركة الانتقالية في اتجاهي z و y واللذين يوازيان مستوى المرآة، تكون تماثلية، أما الحركة الانتقالية في الاتجاه x، أي الاتجاه العمودي على المرآة، فإنها حركة لا تماثلية.

في حالة وجود مركز تماثل لجزيء ما، والمطلوب مناقشة السلوك التماثلي لبعض الخواص الديناميكية لهذا الجزيء، عادة ما يستخدم مصطلح Grade (كلمة ألمانية تعني زوجي Even) و Ungrade (ألمانية تعني فردي Odd) مقابل السلوك التماثلي واللاتماثلي، على التوالي. فإذا أخذنا الحركة في أيٍّ من الاتجاهات الكارتيزية x أو y أو z، فإن عملية الارتكاس أو الانعكاس خلال مركز التماثل تعكس اتجاه الحركة، ومن ثم تكون تلك العملية لا تماثلية أو Ungrade. فإذا أردنا أن نناقش حركة معقدة بعض الشيء عن الحركة السابقة، مثل ذبذبة أو اهتزاز جزيء الهيدروجين. علينا

أن نستخدم وسيلةً ما لتوضيح الحركة، مثل الأسهم. لنفرض أن الاهتزاز أدى إلى تحرك ذرتي الهيدروجين معاً إلى الخارج، أي بعيداً عن المركز، كما في الشكل (١-٣٥-أ) يمكن وصف حركة ذرة الهيدروجين التي إلى اليمين بسهم رأسه عند نهاية اليمين القصوى، أما حركة ذرة الهيدروجين التي إلى الشمال فيمكن وصفها بسهم يشير إلى الشمال. فإذا عكسنا السهم الذي إلى اليمين خلال المركز وحركناه مسافة مساوية إلى الشمال، نحصل على السهم الذي كان إلى الشمال في البداية، أو بمعنى آخر ينطبق السهمان دون أي تغيير. هذه الحركة التذبذبية أو الاهتزازية بالتالي هي حركة تماثلية أو grade (ويرمز لها بالرمز g). في هذه الحركة السابقة يحدث شد للرابطة التي بين ذرتي الهيدروجين. الحركة الاهتزازية لذرتي الهيدروجين في الجبهة (in-phase) والمقابلة للحركة الأولى، بحيث يتحركان في وقت واحد كل في اتجاه الأخرى (أي تنضغط الرابطة بينهما)، على الرغم من أنها تعكس السهمين إلا أن الحركة ما زالت تماثلية grade.



شكل ١-٤٤. توضيح تماثلية ولا تماثلية الحركة الاهتزازية

لنأخذ الآن الحركة الاهتزازية التي يتحرك بها كل من ذرتي الهيدروجين في نفس الاتجاه تلقائيا كما في(ب) من الشكل السابق. إذا عكسنا اتجاه السهم الذي إلى اليمين خلال مركز التماثل وحركناه مسافة مساوية إلى الشمال، نجد أن رأس هذا السهم ينطبق على نهاية أو ذيل السهم الذي إلى الشمال. وهكذا تكون هذه الحركة الاهتزازية لا تماثلية أو u.

يمكن استخدام الرمزين g و u في حالة المدارات الجزيئية التي لها مركز تماثل. ولكن وصف المفهوم هنا يكون أكثر صعوبة. فعلى الرغم من أن المدار (Orbital) لدالة موجية لألكترون واحد يصف «حركة» الألكترون في ميكانيكا الكم، فليس هناك حركة يمكن تتبعها. إن دالة الموجة (Wave function) هي ما تقوله فقط، فهي دالة لها قيم معينة (ترجع إلى احتمالية وجود الألكترون في مكانٍ ما) عند كل نقطة من الحيز. إنها بالضبط قيم الدالة هذه هي التي تسلك حسب قواعد التماثل، ويعني السلوك اللاامتماثل أن الدالة تغير إشارتها (من الموجب إلى السالب، أو العكس) بين النقط المرتبطة تماثلياً. وعلى سبيل المثال، المدرار π في الأيثيلين، (ج) من الشكل السابق، يكون غير متماثل أي πu، بينما المدار π^*، (د) في الشكل السابق، يكون متماثلاً π_g^* تماماً كما تكون جميع المدارات d التي في الشكل (هـ) السابق.

نظرية المجموعة Group Theory

١ - ١٤. قواعد أو قوانين نظرية المجموعة

تعرف المجموعة الرياضية بأنها تجمّع لعناصر ترتبط معا حسب القواعد أو القوانين التالية:

١- اتحاد أو جمع (Combination) أو حاصل (Product) أي عنصرين، وكذلك مربع كل عنصر يجب أن يكون أحد عناصر المجموعة. فلو

قلنا أن AB = C فلا بد أن يكون A و B و C عناصر في المجموعة. وفي الجبر العادي فإن AB = BA لأن حاصل ضرب ٢ × ٦ = ٦ × ٢. وفي مثل هذه الحالة يقال إن A وB متبادلان (Commute)، أي ليس مهماً أن يكونا بأي ترتيب وأن يأخذ أحدهما مكان الآخر. لكن في نظرية المجموعة حيث يستحسن أن نستخدم كلمة جمع (Combinatim) بدلاً عن كلمة حاصل (Product)، فإن AB قد تعطي C وقد تعطي D، حيث C وD عنصرين في المجموعة. ومع هذا فهناك مجموعات يكون الجمع فيها متبادلاً، وتسمى هذه المجموعات Abellian. وعموماً، إذا كتبنا الترتيب AB أو BA فإننا نقول في الحالة الأولى إن B مضروب يسارا في A، وفي الحالة الثانية فإننا نقول إن B مضروب يميناً في A.

٢- يجب أن تحتوي المجموعة على عنصر يتبادل (commute) مع بقية العناصر ولا يغيرها، أي يتركها كما هي، ويرمز إلى ذلك بأن EX = XE = X.

٣- قانون إضافة (Associative law) المضاعفات يجب أن يسري بين عناصر المجموعة، ويمكن كتابة ذلك على نحو X(YZ) = (XY)Z.

٤- أي عنصر في المجموعة، مثلا A، يجب أن يكون له مقلوب (Reciprocal)، A^{-1}، حيث يكون هو الآخر عنصراً في المجموعة، أي $AA^{-1} = A^{-1}A = E$.

هذه هي القوانين أو القواعد الأربعة التي يجب تحقيقها حتى تعتبر مجموعة ما من العناصر، مجموعة رياضية. (Mathematical group).

والمجموعة قد تكون محدودة، أي تحتوي على عدد محدد من العناصر، أولا نهائية، أي تحتوي على عدد لا نهائي من العناصر. ومجموعات التماثل التي سنهتم بها من النوع المحدود، ما عدا اثنتين فقط، وهما الخاصتان بالجزيئات الخطية.

ومن أمثلة المجموعات اللانهائية، الأرقام، الموجبة والسالبة بما فيها الصفر. ولو أخذنا عملية الإضافة في الجبر العادي على أنه يمثل قانون الجمع هنا، نجد أن القاعدة رقم (١) من القواعد السابقة تتفق معه تماماً، فمن الواضح أن أي رقم يمكن الحصول عليه بإضافة رقمين آخرين. ولنلاحظ أن لدينا هنا مجموعة تسمى Abelian حيث إن ترتيب الإضافة غير مهم، ويعطي نفس النتيجة. فمثلاً ١ + ٣ = ٣ + ١ = ٤، حيث ٤ هي عنصر في هذه المجموعة. أما عنصر الذاتية فهو الصفر (٠)، طالما أن ٠ + س = س + ٠ = س. كذلك فإن قانون إضافة المضاعفات صحيح تماماً، لأنه على سبيل المثال.

[(+ ٢) + (- ٨)] + (+١٥٥٠) = (+ ٢) + [(-٨) + (+١٥٥٠)].

يبقى بعد ذلك مقلوب أي رقم، وليكن س. وطالما أن (+ س) + (- س) = ٠، فإن مقلوب س هو - س.

وهكذا فالأرقام، سالبها وموجبها مضافا إلى الصفر تمثل مجموعة لا نهائية.

رتبة المجموعة، Order، ويركز لها بالرمز h، هي عدد عناصر المجموعة.

١-١٥ . الوحدات Classes

ثمة طريقة لفصل عناصر المجموعة في وحدات أصغر يسمى كل منها وحدة أو زمرة Class. وتعرف الوحدة من المجموعة بأنها زمرة متكاملة (Complete set) من العناصر التي يترافق (Conjugate) بعضها مع البعض الآخر. ولكن ما هي خواص العناصر المترافقة. قبل أن نفعل ذلك يجب تعريف عملية التحول المشابه Similarity Transformation. فإذا كان A، X

هما عنصران في مجموعة، فإن $X^{-1}AX$ يجب أن يساوي عنصراً في المجموعة، وليكن B، حيث:

$$B = X^{-1} AX$$

ويعبر عن ذلك بالقول إن B هو مشابه التحول للعنصر A بواسطة X. كما يقال أيضا أن A وB هما عنصران مترافقان. أما خواص العناصر المترافقة فهي:

(١) كل عنصر يكون مترافقاً مع نفسه، أي إن:

$$A = X^{-1} AX$$

(٢) إذا كان A مترافقاً مع B، فإن B يكون مترافقاً مع A. وهذا يعني أنه إذا كان:

$$A = X^{-1} BX.$$

فلا بد أن يكون هناك عنصر. وليكن Y، في المجموعة بحيث إن:

$$B = Y^{-1} AY.$$

(٣) إذا كان A مترافقاً مع B وC يكونان مترافقين كل مع الآخر.

أما رتبة الوحدة فهي معامل صحيح (Integral factor) من رتبة المجموعة. سنناقش كل ذلك حين نتعرض لمجموعات التماثل.

الباب الثاني

مجموعات التماثل
وتمثيل المجموعات

مجموعات التماثل وتمثيل المجموعات

Symmetry Groups and Representations of Groups

٢ - ١ . مجموعات نقطة التماثل Symmetry Point Groups

في الباب الأول ناقشنا عناصر التماثل الأساسية، ووصفنا عمليات التماثل التي يمكن إجراؤها بالنسبة لكل عنصر تماثل على حدة. كذلك ناقشنا حاصل اتحاد أو تجميع عمليات التماثل، ولكن بصورة مبسطة. والآن مهمتنا تعيين جميع عناصر التماثل، ومن ثم جميع عمليات التماثل الممكنة والمترتبة عليها، التي توجد في جزيء ما. إن تعيين جميع عمليات التماثل، أو ما يسمى بالقائمة الكاملة من العمليات في جزيء ما هي خطوة مهمة لنحدد بعدها هل هذه القائمة من العمليات تخضع لقواعد المجموعة، ومن ثم تشكل فيما بينها مجموعة رياضية أولا، ومن المهم جداً التأكد من أن هذه القائمة من العمليات تشمل جميع العمليات الممكنة في الجزيء. والآن دعنا نحدد المقصود بجميع عمليات التماثل أو القائمة الكاملة لها، في جزيء ما وليكن جزيء الأمونيا. ، NH_3 على سبيل المثال.

تركيب جزيء الأمونيا هو الهرم المثلثى Trigonal pyramid ، وهو لا شك يحتوى على عنصر الذاتية، E. كذلك يوجد به محور دوران أصيل ثلاثي C_3، يمر بذرة النتروجين. ولأن الجزيء هرمي فليس به مستوى أفقي (σ_h) عمودي على المحور الأساسي، كما لا يوجد به محاور ثنائية C_2، متعامدة على المحور C_3، أو مركز تماثل، وكذلك لا يوجد به محور

دوران غير أصيل. ولكن يوجد به ثلاثة مستويات رأسية σ_v كل منها يمكن أن يتحول إلى الآخر بعملية تماثل C_3 كما سبق أن أوضحنا (صفحة ٢٧) إذن جزيء الأمونيا يوجد به محور تماثل C_3، وثلاثة مستويات رأسية σ_v، وبالطبع E. محور التماثل يؤدي إلى عمليات التماثل C_3 , C_3^2، كما أن كل مستوى تماثل يعطي عملية تماثل وحيدة هي σ_v. إذن مجموع عمليات التماثل في الجزيء هي $\sigma'_v, \sigma''_v, \sigma'''_v, E, C_3 , C_3^2$. ونلاحظ إن E لم تذكر غير مرة واحدة، وكذلك كل العمليات الأخرى التي يمكن أن تتوالد نتيجة وجود عنصري تماثل مختلفين.

والآن دعنا نرى كيف تشكل هذه العمليات الست، القائمة الكاملة للعمليات الموجودة في جزيء الأمونيا، بمعنى أن أي اتحادات بينها لا تؤدي إلى عمليات تماثل جديدة أخرى، ولكن ينتج عنها أو يكون حاصلها عملية تماثل أخرى من بين تلك العلميات الست فقط. فإذا تم ذلك فإن علينا أن نثبت أن هذه العمليات الست لجزيء الأمونيا تخضع لقواعد نظرية المجموعة التي ذكرناها آنفا، ومن ثم فهي، أي العمليات الست، تكون مجموعة رياضية.

إن اتحاد العملية الذاتية مع أيٍّ من عمليات التماثل الست الأخرى، ينتج عنه شكل مكافىء للشكل الناتج عن إجراء العملية الأخرى وحدها. ومعنى هذا أن إجراء عملية الذاتية على أي شكل أو توجُّه للجزيء، سيدعه كما هو، ولن يغيره. وهذا ما يتفق تماما مع القاعدة (٢) من قواعد نظرية المجموعة. وطالما أن عنصر الذاتية موجود في جميع الجزيئات دون استثناء، فإن القاعدة (٢) من نظرية المجموعة تكون قد تحققت لجميع الجزيئات.

وقد سبق أن رأينا في شكل ١ - ٢٢ و ١ - ٢٣ أن

$$\sigma''_v . \quad C_3 = \sigma'_v$$

$$\sigma''_v . \quad C_3^2 = \sigma'''_v$$

$$C_3^2 \quad \sigma''_v = \sigma'_v$$

وهذا ما يحقق الشرط الأول أو القاهدة (١) في نظرية المجموعة، كذلك فإن $C_3 . C_3 = C_3^2$، وهكذا فمربع العملية C_3، أو اتحادهما معا ينتج C_3^2 التي هي عملية أخرى من بين العمليات الست. ، ولو أجرينا عملية أخرى على حاصل العمليتين [$C_3 . C_3$] ولتكن σ''_v، فسيكون الناتج σ'''_v، وهكذا. لدينا إذن قائمة كاملة من العمليات الست تخضع للقواعد الأربع لنظرية المجموعة، ومن ثم تشكل مجموعة رياضية.

إن هذه العمليات الست يمكن أن نضعها فيما يسمى بجدول التجمعات أو المضاعفات للمجموعة، Combination or Multiplication Tables، وسيساعدنا ذلك كثيرا. في هذا النوع من الجداول، ترتب العمليات، أو عناصر المجموعة، في عدد (h) من الصفوف (rows) وعدد (h) من الأعمدة (column). كل عمود يتصدره عنصر في المجموعة أو عملية من العمليات، وكذلك الأعمدة. ويكون المدخل للجدول تحت عمودٍ ما، وعلى طول صفٍ ما هو ناتج جمع أو اتحاد العنصر الذي يتصدر هذا العمود وذاك الصف. ولتكن القاعدة التي نتبعها هي أن تقاطع عمود ما يتصدره العنصر X، وصف يتصدره العنصر أو العملية Y، فإن العملية الموجودة عند التقاطع هي حاصل الاتحاد أو جمع XY. إن كل صف وكل عمود في جدول من هذه الجداول يرتب كل من عناصر تلك المجموعة مرة واحدة فقط، وبالتالي فلا يوجد عمودان أو صفان متشابهان أبداً. وهكذا فأي عمود وأيّ صف هو ترتيب مختلف لعناصر المجموعة. والجدول التالي

خاص بالعمليات الست وهي E, C_3, C_3^2 ،$\sigma_v', \sigma_v'', \sigma_v'''$ التي في جزيء الأمونيا.

	E	C_3	C_3^2	σ_v'	σ_v''	σ_v'''	(Row)
E	E	C_3	C_3^2	σ_v'	σ_v''	σ_v'''	
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_v''	σ_v'''	σ_v'	
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_v'''	σ_v'	σ_v''	
σ_v'	σ_v'	σ_v'''	σ_v''	E	C_3^2	C_3	
σ_v''	σ_v''	σ_v'	σ_v'''	C_3	E	C_3^2	
σ_v'''	σ_v'''	σ_v''	σ_v'	C_3^2	C_3	E	

جدول ٢ - ١ جدول تجمعات جزيء الأمونيا

يلاحظ أننا رتبنا العمليات الست في الصفوف والأعمدة، وأن عملية التماثل التي تتصدر الصف هي التي تجري قبل العملية التي تتصدر العمود. وكما هو واضح من الجدول فإن أي اتحاد بين عمليتي تماثل، أو أي تماثل تجري مرتين، لا بُدَّ أن ينتج عن ذلك عملية من العمليات الست الأخرى، وطالما أن هذا صحيح فإن إجراء عملية ثالثة سيعطي أيضاً إحدى العمليات الأصلية، وهكذا فإن هذه المجموعة من العمليات الست لجزيء الأمونيا هي فقط العمليات الممكنة لهذا الجزيء طالما أن أي اتحاد بين تلك العمليات يعطي نفس النتيجة التي تنتج عن إحدى العمليات الست الأصلية.

رتبة المجموعة (h) في هذه الحالة هي ٠٦ ولعلنا الآن نحاول تطبيق ما ذكرناه عن العناصر المترافقة لتعيين الوحدات (classes) التابعة لهذه

المجموعة. وبالاستعانة بجدول التجمعات (جدول ٢ - ١)، يمكن أن نطبق تلك الخواص. إن العملية الذاتية E تشكل وحدة بنفسها، وطالما أننا اتفقنا على أن العمليات تجري من اليمين إلى اليسار، فإن:

$$X E X^{-1} = X X^{-1} = E$$

وحسب التعريف فإن C_3 و C_3^2 عمليتان مترافقتان، ومن ثم يكونان وحدة رتبتها اثنين. ويمكننا التأكد من ذلك كما يلي بالاستعانة بالجدول السابق.

$$E \,.\, C_3 \,.\, E^{-1} = E \,.\, C_3 = C_3$$

$$C_3 \,.\, C_3 \,.\, C_3^{-1} = C_3 \,.\, E = C_3$$

$$\sigma'_v \,.\, C_3 \,.\, \sigma_v'^{-1} = \sigma'_v \,.\, \sigma''_v = C_3^2$$

أما فيما يلي فقد طبقنا العمليات المختلفة على المستوى σ''_v، لتحديد العناصر المترافقة معه.

$$E \,.\, \sigma''_v \,.\, E^{-1} = E \,.\, \sigma''_v = \sigma''_v$$

$$C_3 \,.\, \sigma''_v \,.\, C_3^{-1} (= C_3^2) = C_3 \,.\, \sigma'''_v = \sigma'_v$$

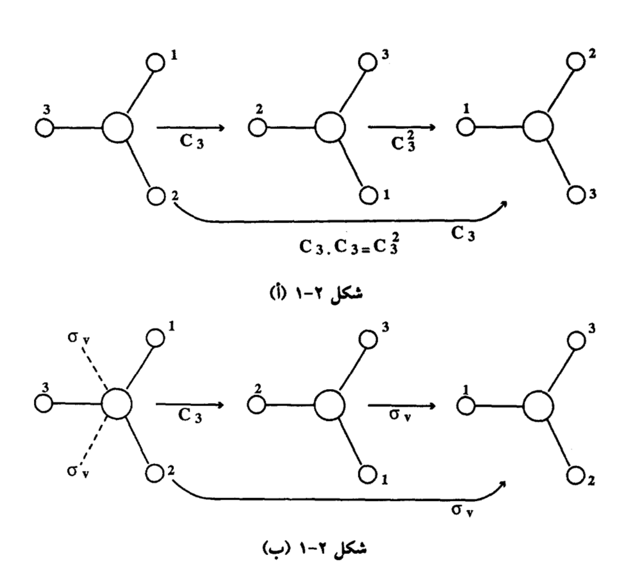
$$C_3^2 \,.\, \sigma''_v \,.\, (C_3^2)^{-1} = C_3^2 \,.\, \sigma'_v = \sigma'''_v$$

$$\sigma'_v \,.\, \sigma''_v \,.\, \sigma_v'^{-1} = \sigma'_v \,.\, C_3 = \sigma'''_v$$

$$\sigma''_v \,.\, \sigma''_v \,.\, \sigma_v''^{-1} = \sigma''_v \,.\, E = \sigma''_v$$

$$\sigma'''_v \,.\, \sigma''_v \,.\, \sigma_v'''^{-1} = \sigma'''_v \,.\, C_3^2 = \sigma'_v$$

وهكذا فإن المستويات $\sigma'_v , \sigma''_v , \sigma'''_v$، مترافقة، وبالتالي تكوّن وحدة رتبتها ثلاثة. بناء على ذلك، فإن العمليات الست في جزيء الأمونيا، تحتوي على ثلاث وحدات E ، C_3 , C_3^2، $\sigma'_v , \sigma''_v , \sigma'''_v$ رتبتها على التوالي واحد، اثنان وثلاثة.



شكل ٢-١ (أ)

شكل ٢-١ (ب)

نحاول أن نذكر مثالاً آخر، وليكن جزيء BF_3 المثلث المستوي. جميع عمليات التماثل الممكنة في هذا الجزيء هي $E, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2''$ ، $\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'', \sigma_h$ ، S_3, S_3^2. علينا أن نتأكد أن هذه هي جميع عمليات التماثل الممكنة، وأنه لا توجد عمليات تماثل أخرى. وحتى نتأكد من أن القواعد الأربع الخاصة بنظرية المجموعة تطبق على هذه العمليات، نبدأ بإجراء عملية التماثل C_3 مثلاً، ثم نتبعها بعملية التماثل σ_v، كما في الشكل ٢-١-ب، نلاحظ أن حاصل هاتين العمليتين

$$\sigma_v \quad . \quad C_3 \quad = \quad \sigma_v'$$

هو عملية تماثل أخرى σ'_v، وهي إحدى عمليات التماثل المذكورة في القائمة السابقة. ولو تابعنا ذلك، لأمكننا إثبات أن إجراء أي عمليتي تماثل متتاليتين سيؤدي إلى عملية تماثل ثالثة، تكون هي الأخرى من بين عمليات التماثل المذكورة في قائمة العمليات. وهكذا تتحقق القاعدة رقم (١).

وطالما أن عملية التماثل الذاتية E، هي إحدى العمليات المذكورة في القائمة، فإن ذلك يحقق القاعدة رقم (٢) كما ذكرنا في المثال السابق. كذلك فإن قانون الإضافة واضح بالنسبة لحاصل العمليات المختلفة. والمطلب الأخير هو أن يكون لكل عملية تماثل مقلوب يكون هو الآخر عنصراً في المجموعة، بمعنى أن $AB = BA = E$. في حالة الانعكاس في المستوى، أي σ_v، فإن: $\sigma \times \sigma = \sigma^2 = E$ وبالتالي يكون مقلوب σ هو σ نفسها. أما C_n^m فإن المقلوب لا شك هو C_n^{n-m} وذلك لأن......

$E = C_n^n = C_n^m \times C_n^{n-m}$. أما عمليات الدوران غير الأصيل S_n^m فهناك عدة حالات: (١) إذا كانت n عدداً زوجياً فإن المقلوب لـ S_n^m هو S_n^{n-m}، بصرف النظر عن m. (٢) إذا كانت n عدداً فردياً و m عدداً زوجياً فإن $S_n^m = C_n^m$ ويكون المقلوب هو C_n^{n-m}. (٣) إذا كانت كل من m,n عددين فرديين فإن $S_n^m = C_n^m.\sigma$ ويكون المقلوب هو حاصل $C_n^{n-m}.\sigma$، وهو يساوي $C_n^{2n-m}.\sigma$، والذي يمكن كتابته على أنه عملية واحدة S_n^{2n-m}.

والآن فإن مهمتنا أن نتناول الأنواع المختلفة للمجموعات التي يمكن أن نحصل عليها من تجمعات عمليات التماثل لمختلف الجزيئات. إن التجميع المنهجي لعمليات التماثل التي ناقشناها في مجموعةٍ ما، هو ما يسمى «مجموعة التماثل» Symmetry Group أو «مجموعة نقطة التماثل» Symmetry Point Group أو باختصار «مجموعة النقطة» Point group،

والتي لها جميع خواص المجموعة الرياضية*. هناك نوعان من الرموز التي تدون بها تلك المجموعات: رموز مثل C_n , C_i , D_n، إلى آخره، والتي ستستخدم هنا في هذا الكتاب، وهي ما تعرف بـ «رموز شوينفلايز» Schoenflies symbols نسبة إلى مبتدعها، ورموز النظام العالمي International system, SI . الرموز الأولى يستخدمها عادة الباحثون الذين يعملون في المجالات الطيفية، أما الرموز الأخرى فيستعملها عادة أولئك الذين يعملون في مجالات أشعة اكس على البلّورات، أو عموما في مجال علم البلّورات Crystallography. والآن سنبدأ بأبسط المجموعات ثم نتدرج مع زيادة عناصر أو عمليات التماثل في الجزيئات.

- المجموعة الأولى أو أبسط المجموعات، هي تلك التي لا يوجد بها غير عنصر واحد أو عملية تماثل واحدة، وهي الذاتية E. وطالما أن $C_1 = E$، لذا يرمز لهذه المجموعة بالرمز C_1، ورتبتها واحد.

- الجزيئات التي ليس بها غير مستوى تماثل σ، كعنصر التماثل الوحيد. هذا العنصر كما نعرف يؤدي إلى عمليتين فقط، هما $\sigma, \sigma^2 = E$ ، وبالتالي فإن رتبة هذه المجموعة اثنان، أو n يساوي ٢. ورمز هذه المجموعة هو C_s.

- الجزيئات التي يوجد بها مركز تماثل فقط. في هذه الحالة توجد عمليتان فقط وهما $i, i^2 = E$. وتكون رتبة هذه المجموعة (٢) كسابقتها. أما رمزها فهو C_i.

(*) تسمى مجموعة التماثل عادة باسم «مجموعة النقطة» وذلك لأن جميع عناصر التماثل تلتقي عند نقطة عامة لا تتأثر باي عملية تماثل. وهناك أيضاع مجموعات تماثل تسمى «المجموعات الفراغية» Space groups. وهي تشمل عمليات تماثل لم نذكرها في العمليات التي ناقشناها حتى الآن، وهي تلك الخاصة بالحركات التي تؤدي إلى انتقالات الجزيء.

- جزيئات لا يوجد بها غير محور تماثل أصيل C_n. كما رأينا فإن عمليات التماثل التي تنتج عن هذا المحور هي C_n، C_n^2، C_n^3 . . . ، $C_n^n = E$، أي عدد n عملية، وبالتالي تكون رتبة المجموعة هي n ورمزها هو C_n. وهذه مجموعة دائرية cyclic و abelian في نفس الوقت.

- جزيئات بها محور تماثل غير أصيل S_n. كما سبق أن عرفنا فإن عدد عمليات التماثل التي تتوالد عن هذا المحور تعتمد على رتبته n، فإذا كانت n عدداً زوجياً فإن عدد عمليات التماثل هو n عملية وبالتالي يكون رمز المجموعة التي يتبعها تلك الجزيئات هو S_n. هناك حالة خاصة، وهي إذا كانت n تساوي اثنين، حيث $S_2 = i$، وهذه المجموعة التي يجب أن تسمى S_2، يطلق عليها عادة C_i.

أما إذا كانت n عدداً فردياً، فإن عدد العمليات التي تنتج عنها هي 2n، تشمل مجموعة العمليات الناتجة عن C_n , σ_h. يرمز لهذه المجموعة بالرمز C_{nh}. هذا الرمز يدل على وجود محور C_n ومستوى أفقي σ_h. وكما نعلم فإن وجود C_n عمودي على مستوى يستلزم وجود S_n، تماماً كما أن وجود S_n (n عدد فردي) يستلزم وجود C_n و σ_h.

- جزيئات بها عنصرا تماثل أو أكثر.

(أ) إذا وجد محور أساسي C_n، حيث n أكبر من اثنين، وأضفنا إليه عدد n من المحاور الثنائية C_2. ينتج عن المحور C_n عدد من عمليات التماثل n، بدءاً بـ C_n إلى $C_n^2 = E$. يضاف إلى ذلك عدد n عملية تماثل C_2 وبذلك يكون عدد عناصر المجموعة هو 2n، ويرمز لهذه المجموعة بالرمز D_n.

(ب) إذا وجد محور أساسي C_n، ومستوى أفقي σ_h فإن المحور C_n يؤدي إلى عدد n عملية تماثل، ووجود σ_h يضاعف هذا العدد، حيث يحتوي على العمليات. . . . ، $\sigma_h^E = \sigma_h \, . \, C_n^2, \sigma_h \, . \, C_n , \sigma_h$ وبالتالي يكون مجموع العمليات هو 2n. ويرمز إلى هذه المجموعة بالرمز C_{nh}.

(جـ) إذا وجد محور أساسي C_n وعدد n من المستويات الرأسية σ_v التي تحتوي المحور الأساسي. إذا كانت n عدداً زوجياً فإن نصف هذه المستويات تكون من نوع σ_v، والآخر من نوع σ_d، كما سبق أن رأينا (صفحة ٥١). أما إذا كانت n عدداً فردياً فإن جميع المستويات الرأسية تكون من نفس النوع σ_v. وأيا كانت n، عدداً فردياً أو زوجياً فإن جميع عمليات التماثل الناتجة عن C_n وعن جميع المستويات الرأسية تشكل معا مجموعة يرمز لها بالرمز C_{nv}.

(د) في حالة وجود محور أساسي C_n وعدد n من المستويات الرأسية σ_v، بالإضافة إلى مستوى أفقي، تسمى المجموعة الناتجة D_{nh}.

(هـ) إذا وجد محور أساسي C_n، وعدد n من المحاور الثنائية C_2 بالإضافة إلى عدد من المستويات الرأسية المنصفة (dihedral) σ_d، وهي التي تقسم الزاوية التي بين محوري C_2 متتابعين. المجموعة التي تنتج عن ذلك هي D_{nd}.

- الجزيئات الخطية: الجزيئات الخطية نوعان (أ) جزيئات تتكون من نصفين متكافئين مثل H-H، O-C-O. في هذه الحالة فإن أي خط عمودي على منتصف المحور الجزيئي يمثل محوراً ثنائياً C_2، أي يوجد عدد لا نهائي من المحاور الثنائية. كما أن وجود نصفين متكافئين يعني

وجود مستوى أفقي (σ_h) على المحور اللانهائي C_∞ (المحور الجزيئي)، تسمى هذه المجموعة $D_{\infty h}$ (ب) الجزيئات التي لا يوجد بها مستوى أفقي، عمودي على المستوى الجزيئي، مثل N-N-O, H-Cl. هذه الجزيئات لا يوجد بها غير عمليات الدوران حول المحور C_∞، والانعكاس في المستويات الرأسية، ويرمز للمجموعة التي تتبعها هذه الجزيئات بالرمز $C_{\infty}v$.

● الجزيئات التي يوجد بها محاور عالية الرتبة (أكثر من محور)، وهي التي تنتمي للمكعب ومشتقاته. وهي خمسة أنواع:

* الجزيئات ذات التركيب رباعيّ الأوجه المنتظم أو التتراهيدرون Tetrahedron.

* التركيب ثمانيّ الأوجه المنتظم أو الأكتاهيدرون Octahedron.

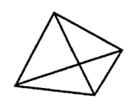
* جزيئات لها تركيب المكعب Cube.

* التركيب الاثناعشري الأوجه، الدوديكاهيدرون Dodecahedron.

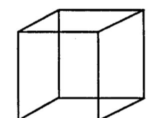
* التركيب العشروني الأوجه Icosahedron.

وهذه هي ما تسمى بالمجسمات الخمسة، وهي مجموعات خاصة. وكما قلنا فهي جميعاً من مشتقات المكعب. أو ما يسمى متعدد الأوجه Ployedron. ومتعدد الأوجه تعني:

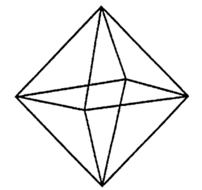
١- جميع الأوجه منتظمة (كأن تكون مثلثات متساوية الأضلاع، مربعات منتظمة، مخمسات منتظمة أو سداسيات منتظمة وهكذا) ومتكافئة بعضها مع بعضها الآخر.



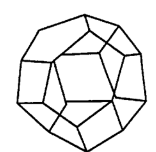
رباعيّ الأوجه المنتظم أو التتراهيدرون Tetrahedron



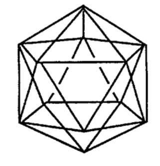
المكعب Cube



ثمانيّ الأوجه المنتظم أو الأكتاهيدرون Octahedron



الاثناعشري المنتظم، الدوديكاهيدرون Dodecahedron



العشروني الأوجه Icosahedron

شكل ٢-٢. المجسمات الخمسة

٢- جميع القمم (vertics) والحواف أو الأضلاع (edge) متكافئة. كذلك يعني بـ «متكافئة» أنها قابلة للتحول فيما بينها، كل منها إلى الآخر (القمة للقمة والوجه للوجه الآخر، وهكذا)، بعملية تماثل أو أخرى.

أما عناصر وعمليات التماثل التي توجد في هذه المجسمات، فسنوجزها فيما يلي:

الشكل رباعي الأوجه المنتظم أو التراهيدرون.

١- ثلاثة محاور S_4، تتحد مع المحاور الكارتيزية Z, Y, X، وكل منها يولد العمليات S_4، $C_2 = S_4^2$ و S_4^3.

٢- ثلاثة محاور C_2 تتواكب مع المحاور الكارتيزية أيضا. كل منها ينتج عنه عملية التماثل C_2، وهي العمليات التي سبق توالدها من المحاور S_4.

٣- أربعة محاور C_3 كل منها يمر من قمة Apex إلى مركز الوجه المقابل. كل من هذه المحاور يولد عمليات التماثل C_3 و C_3^2، أي ثمان عمليات تماثل في مجموعها.

٤- ستة مستويات تماثل، كل منها يولد عملية تماثل واحدة σ_d.

ويكون مجموع عمليات التماثل موزعة على وحدات (classes) هي:

$$E, \quad 8C_3, \quad 3C_2, \quad 6S_4, \quad 6\sigma_d$$

هذه المجموعة يرمز إليها بالرمز T_d.

كما ذكرنا سابقاً أن حاصل عمليات الدوران، لا بد أن يكون دوراناً فقط. وفي أي مجموعة تحتوي على عمليات انعكاس، إذا أسقطنا من حسابنا عمليات الانعكاس وحواصلها مع الدوران الأصيل، يتبقى لدينا «تحت مجموعة» Subgroup، تحتوي بكاملها على الدوران الأصيل فقط.

وهكذا يوجد في مجموعة T_d، تحت مجموعة دوران، يرمز لها بالرمز T، ورتبتها ١٢، وتحتوي على الوحدات التالية:

$$E, \quad 4C_3, \quad 4C_3^2, \quad 3C_2$$

الشكل ثمانيّ الأوجه المنتظم، أو الأوكتاهيدرون وعناصر وعمليات التماثل الموجودة في هذا الشكل هي:

١- ثلاثة محاور S_4، كل منها يمر خلال قمتين متقابلتين، ويولد العمليات

$$S_4^2 = C_2 \ ; \ S_4 \text{ و } S_4^3.$$

٢- ثلاثة محاور C_2، تتحد مع المحاور S_4. وقد حسبت عمليات التماثل الناتجة عنها في الخطوة السابقة.

٣- ثلاثة محاور C_4 تتواكب مع محاور S_4، C_2، كل منها يعطي العمليات التالية: C_4 و $C_2 = C_4^2$ و C_4^3.

كما هوا واضح فإن C_4 و C_4^3 هي العمليات الجديدة التي لم تذكر من قبل.

٤- أربعة محاور S_6 كل منها يمر خلال مركزي زوجين من الوجوه المثلثة المتقابلة. كل من هذه المحاور يولد عمليات التماثل التالية:

S_6 و $C_3 = S_6^2$ و $i = S_6^3$ و$C_3^2 = S_6^4$ وS_6^5 أو S_6 و C_3، i ، C_3^2 ، S_6^5.

٥- ستة محاور C_2'، وهي التي تتصف حافتين أو ضلعين متقابلين، وكل منها يعطي عملية التماثل C_2'.

٦- أربعة محاور C_3، تتواكب مع محاور S_6، كل منها يولد العمليات C_3 و C_3^2. هاتان العمليتان يولدهما المحاور S_6، كما سبق.

٧- مركز تماثل i، يولد عملية تماثل i، سبق ذكرها مع عمليات التماثل الناتجة عن محاور S_6.

٨- ثلاثة مستويات تماثل، كل منها يمر خلال أربعة قمم، وكل منها يولد عملية تماثل σ_h.

٩- ستة مستويات تماثل كل منها يمر خلال قمتين وينصف حافتين متعاكستين، ويولد عملية تماثل σ_d.

مجموع هذه العمليات موزعا على وحدات هو:

$$E,\ 8C_3,\ 6C_4,\ 3C_2(=C_4^2),\ i,\ 6S_4,\ 8S_6,\ 3\sigma_h,\ 6\sigma_d$$

وهذه المجموعة يرمز لها بالرمز O_h.

من الواضح أن المكعب يحتوي بالضبط على نفس هذه العناصر والعمليات، وبالتالي فهو يتبع نفس مجموعة التماثل O_h أيضا.

هذه المجموعة تشمل تحت المجموعة O التي رتبتها ٢٤ وتحتوي على الوحدات التالية:

$$E,\ 6C_4,\ 3C_2\ (=C_4^2),\ 8C_3,\ 6C_2$$

تبقى لدينا الشكل الخماسي الاثناعشري Pentagonal dodecahedron، والايكوزاهيدرون، ولهما نفس التماثل كما أنهما مرتبطان معاً كما في حالة المكعب والأوكتاهيدرون. أما عناصر وعمليات التماثل في كل منهما فهي:

١- ستة محاور S_{10}، كل منها يولد العمليات الآتية:

$$S_{10}^4 = C_5^2 \text{ ، } S_{10}^3 \text{ ، } S_{10}^2 = C_5 \text{ ، } S_{10} \text{ ،}$$

$$S_{10}^{10} = E \text{ ، } S_{10}^9 \text{ ، } S_{10}^8 = C_5^4 \text{ ، } S_{10}^7 \text{ ، } S_{10}^6 = C_5^3$$

٢- ١٠ محاور S_6، يتولد عنها العمليات:

$$S_6^6 = E \text{ ، } S_6^5 \text{ ، } S_6^4 = C_3^2 \text{ ، } S_6^3 = S_2 = i \text{ ، } S_6^2 = C_3 \text{ ، } S_6$$

وقد سبق ذكر كل من E و i.

٣- ٦ محاور C_5، متحدة مع المحاور S_{10}، ويتولد عنها عمليات:

$$C_5 \ , \ C_5^3 \ , \ C_5^3 \ , \ C_5^4$$

وقد سبق اعتبار هذه العمليات مع المحاور S_{10}.

٤- عشرة محاور C_3، تتحد مع المحاور S_6، والعمليات الناتجة عنها هي: التي حسبت قبل ذلك مع المحاور S_6.

٥ - يوجد خمسة عشر محور C_2، تؤدي مجتمعة إلى خمس عشرة عملية تماثل C_2

٦- يوجد خمسة عشر مستوى، كل منها يحتوي على محورين C_2، ومحورين C_5، وتؤدي مجتمعة إلى ١٥ عملية انعكاس.

وهكذا يكون مجموع العمليات هو ١٢٠ عملية تكوّن فيما بينها الوحدات التالية:

$$E \ , \ 12C_5 \ , \ 12C_5^2 \ , \ 20C_3 \ , \ 15C_2 \ , \ i, \ 12S_{10} \ , \ 20S_6 \ , \ 15\,\sigma$$

والمجموعة التي تتبعها هي I_h، وهي تشكل تحت مجموعة دوران I، يخصها ٦٠ عملية تماثل هي:

$$E \ , \ 12C_5 \ , \ 12C_5^2 \ , \ 20C_3 \ , \ 15C_2$$

وأخيراً هناك مجموعة تسمى T_h، وهي تنتج إذا أضفنا مجموعة مستويات تماثل أفقية كل منها يحتوي زوجاً من محاور C_2. وهي تشمل الوحدات التالية:

$$E \ , \ 4C_3 \ , \ 4C_3^2 \ , \ 3C_2 \ , \ i, \ 4S_6 \ , \ 4S_6^5 \ , \ 3\,\sigma_h$$

وهكذا يوجد سبع مجموعات تماثل وهي: T، T_h، T_d، ثم O، O_h وأخيراً I، I_h.

٢ - ٢. الطريقة المنهجية لتصنيف الجزيئات

A systematic Procedure for Classification of Molecules

الآن وقد عرفنا نوع المجموعات التي يمكن أن يتبعها جزيء ما، علينا أن نبحث عن طريقة ما لتصنيف الجزيئات في مجموعات التماثل المختلفة بحسب ما يوجد في الجزيء من عناصر وعلميات التماثل. والطريقة المنهجية التالية يمكن باتباعها التوصل بسهولة إلى مجموعة التماثل التي يتبعها جزيء ما.

١ - الخطوة الأولى هي أن نحدد هل الجزيء خطي (Linear) أو لا؟ فإذا كان الجزيء خطياً، فهو يتبع المجموعة $D_{\infty h}$ إذا وجد فيه مركز تماثل، وإذا لم يوجد مركز تماثل فالمجموعة التي يتبعها هي $C_{\infty v}$.

٢ - الخطوة الثانية، هل الجزيء يحتوي على محورين أو أكثر C_n، حيث $n > 2$، أي هل الجزيء من المجموعات التي تنتمي إلى المكعب، أو المجسمات؟ فإذا كان يتبع هذه المجموعات، نبحث عن مركز تماثل (i). إذا لم يكن هناك مركز تماثل، فالمجموعة هي إحدى مجموعات التتراهيدرون T_d، إذا وجد مركز تماثل، نبحث عن محور دوران C_5، فإذا وجد فالجزيء يتبع إحدى مجموعتي I_h، أما إذا لم يوجد فالجزيء يتبع إحدي مجموعات الأوكتاهيدرون O_h.

٣ - الخطوة الثالثة، إذا لم يكن الجزيء من المجموعات الخاصة السابقة، ولا يحتوي محور تماثل C_n، نبحث عن مستوى تماثل، فإذا وجد فالمجموعة هي C_s. أما إذا لم يوجد مستوى تماثل نبحث عن مركز تماثل (i)، فإذا وجد فالمجموعة التي يتبعها الجزيء هي C_i وإذا لم يوجد فالمجموعة هي C_1.

٤ - إذا وجد في الجزيء محور دوران C_n، نبحث عن محور دوران غير أصيل S_2n يتحد مع المحور C_n، بحيث لا يكون نتيجة له، وبشرط الا يوجد أي عنصر تماثل آخر إلا مركز تماثل، فإن هذا الجزيء يتبع مجموعة Sn (n عدد زوجي)، ٤ أو ٦ . . . .).

٥ - إذا لم يوجد محور غير أصيل S_2n، يتواكب مع محور الدوران Cn، نبحث عن وجود عدد من n من المحاور الثنائية C_2 متعامدة على المحور C_n، فإن الجزيء يتبع إحدى مجموعات D. ثم نتابع البحث عن مستوى أفقي (σ_h) فإذا وجد تكون المجموعة هي Dnh. أما إذا لم يوجد σ_h، فإنا نبحث عن وجود عدد n من المستويات المنصفة σ_d، فإذا وجدت فالجزيء ويتبع مجموعة Dnd، أما إذا لم يوجد هذا العدد من المستويات المنصفة، فالجموعة هي D_n.

٦ - إذا لم يوجد عدد n من محاور C_2 المتعامدة على C_n، نبحث عن مستوى أفقي σ_h، فإذا وجد فالمجموعة هي C_{nh}. وإذا لم يوجد في الجزيء مستوى أفقي، نبحث عن عدد n من المستويات الرأسية σ_v، فإذا وجدت فالمجموعة التي يتبعها الجزيء هي C_{nv}. وإذا لم يوجد فإن المجموعة هي C_n.

الرسم التخطيطي (شكل ٢ - ٣) يوضح تلك الخطوات.

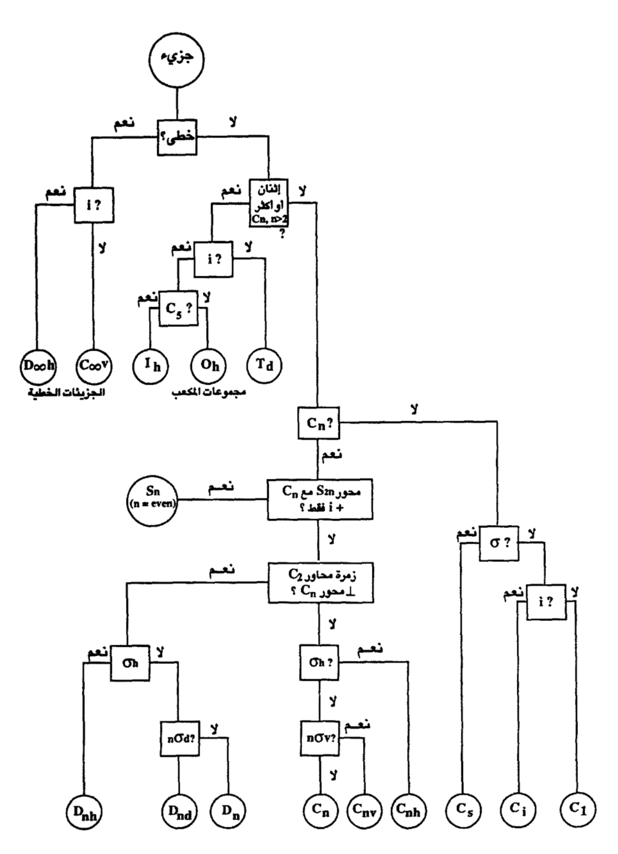
٢ - ١ - ٣ أمثلة توضيحية

١ - جزيء حامض كلوريد الهيدروجين H-Cl (شكل ٢ - ٤).

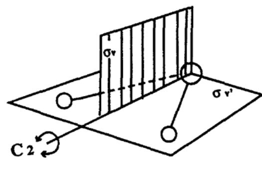
- الجزيء خطي
- يوجد به محور دوران لا نهائي يتحد مع الرابطة H-Cl.
- عدد لا نهائي من المستويات الرأسية σ_v.

H —— Cl --- C_∞

شكل ٢ - ٤



شكل ٢ - ٣ رسم تخطيطي يوضح كيفية تعيين مجموعة التماثل لجزيء ما
[العلامات الموجودة داخل المربعات تدل على عنصر تماثل وليس عملية تماثل]



شكل ٢ - ٥

● لا يوجد به مركز تماثل.

الجزيء يتبع مجموعة التماثل $C_{\infty v}$.

٢ - جزيء الماء H_2O (شكل ٢-٥).

● لا يوجد به محور غير أصيل

● أعلى محور دوران أصيل هو C_2 الذي يمر بذرة الأكسجين وينصف المسافة بين ذرتي الهيدروجين.

● لا توجد محاور ثنائية أخرى.

● يوجد مستويا تماثل رأسيين، أحدهما هو المستوى الجزيئي.

إذن جزيء الماء يتبع مجموعة التماثل C_{2v}.

٣ - جزيء الأمونيا NH_3.

● ليس من المجموعات الخاصة.

● لا يوجد به محور دوران غير أصيل S_6.

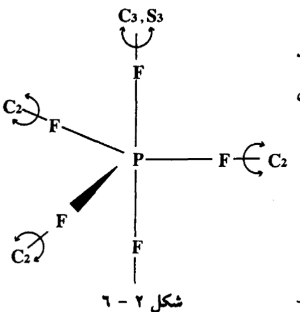
● محور الدوران الأصيل الوحيد هو الثلاثي C_3،

● لا توجد محاور ثنائية C_2 بالمرة.

● توجد ثلاثة مستويات تماثل رأسية σ_v.

المجموعة التي يتبعها جزيء الأمونيا، إذن، هي C_{3v}،

٤ - جزيء خامس فلوريد الفوسفور، PF_5 (مثلث ثنائي الهرم) (شكل ٢ - ٦)



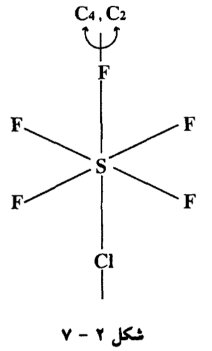
شكل ٢ - ٦

- الجزيء ليس جزيئاً خطياً.
- لا يتبع المجموعات الخاصة.
- أعلى محور دوران أصيل هو C_3.
- لا يوجد محور دوران غير أصيل S_6،
- توجد ثلاثة محاور ثنائية C_2.

متعامدة على المحور الرئيسي C_3. إذن الجزيء يتبع إحدى مجموعات التماثل D.

- يوجد في الجزيء مستوى تماثل أفقي σ_h.

جزيء خامس فلوريد الفوسفور، PF_5، إذن يقع في مجموعة التماثل D_{3h}.



شكل ٢ - ٧

عمليات التماثل الموجودة في هذا الجزيء هي $E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v$.

أي جزي يتبع المجموعة D_{3h}، لا بد أن يحتوي على عمليات التماثل تلك، وهكذا في كل حالة.

٥ - جزيء SF_5Cl. كلورو خامس فلورو الكبريت: (شكل ٢ - ٧)

هذا الجزيء له شكل ثماني الأوجه، الاكتاهيدرون، المنتظم، ومع ذلك لا يقع

ضمن مجمعة التماثل O_h، وذلك لأن المواقع الست في الأكتاهيدرون غير متكافئة.

- الجزيء ليس خطياً، ولا يتبع المجموعات الخاصة.
- أعلى محور دوران هو المحور الرباعي C_4.
- لا يوجد محور دوران غير أصيل S_8.
- لا توجد محاور ثنائية C_2 متعامدة على المحور الرئيسي C_4.
- لا يوجد مستوى تماثل أفقي.

توجد زمرة من مستويات التماثل الرأسية $(2\sigma_v , 2\sigma_d)$

هذا الجزيء يقع ضمن مجموعة النقطة C_{4v}.

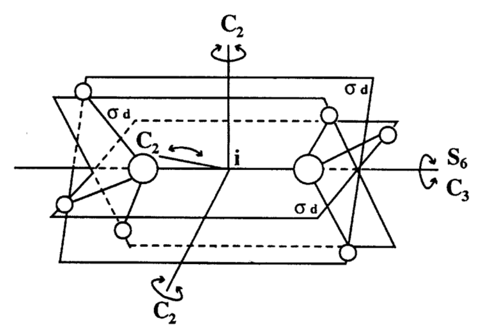
٦ - جزيء البنزين (Benzene) C_6H_6.

- الجزيء ليس خطيا، كما أنه ليس من المجموعات الخاصة.
- يوجد محور أصيل C_3 عمودي على مستوى حلقة البنزين.
- يوجد محور غير أصيل S_6، يتواكب مع المحور C_3، ولكن توجد عناصر تماثل أخرى مستقلة عن المحور S_6.
- توجد ستة محاور ثنائية عمودية على المحور الرئيسي، وتقع مستوى الجزيء، وبناء على ذلك فإن الجزيء يقع في إحدى مجموعات التماثل D_6.
- وطالما يوجد مستوى أفقي (مستوى الجزيء) فإن المجموعة هي D_{6h}.

علينا أن نلاحظ وجود مستويات تماثل رأسية، لكنها تحتوي المحاور الثنائية C_2.

٧ - جزيء الإيثان Ch_3–CH_3 (Ethane).

- الشكل المسمى "Staggered" (شكل ٢ - ٨)



شكل ٢ - ٨

- الجزيء يحتوي على محور أصيل C_3، وكذلك محور غير أصيل S_6. وعلى الرغم من وجود مركز تماثل فإنه يوجد عناصر تماثل أخرى وجودها مستقل عن وجود المحور S_6.

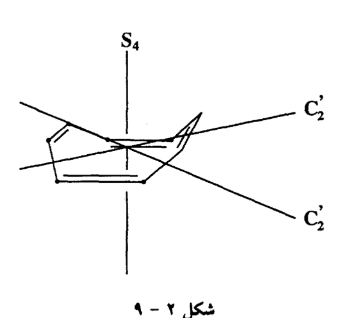
- يوجد ثلاثة محاور ثنائية C_2 عمودية على المحور الأساسي C_3. الجزي، إذن يتبع إحدى مجموعات D.

- لا يوجد مستوى تماثل أفقي (أي عمودي على المحور C_3).

- يوجد ثلاثة مستويات منصفة σ_d.

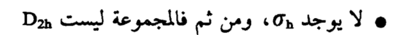
الجزيء يتبع المجموعة D_{3d}.

- جزيء سيكلو أوكتاتترايين (شكل ٢ - ٩)



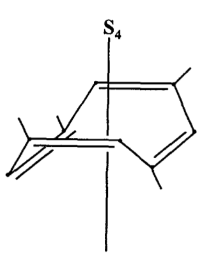
شكل ٢ - ٩

- يوجد محور S_4، كما يوجد العديد من عناصر التماثل الأخرى التي يستقل وجودها عن وجود المحور S_4. وعلى ذلك نذهب للخطوة التي تليها.
- يوجد محور C_2 (بالضرورة) يتواكب مع S_4.
- لا توجد محاور أصيلة ذات رتبة أعلى، ولكن يوجد محوران C_2' متكافئان في المستوى العمودي على المحور S_4-C_2، وبالتالي فنحن أمام مجموعة D_2.

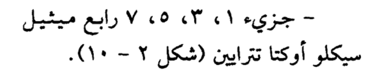


- لا يوجد σ_h، ومن ثم فالمجموعة ليست D_{2h}
- يوجد مستويات تماثل رأسية تنصف الروابط الثنائية المتقابلة، وتمر بين المحاور C_2'.

المجموعة التي يتبعها هذا الجزيء هي D_{2d}.



شكل ٢ - ١٠



- جزيء ١، ٣، ٥، ٧ رابع ميثيل سيكلو أوكتا تترايين (شكل ٢ - ١٠).

- كما هو واضح يوجد محور S_4.

ولا توجه عناصر تماثل أخرى مستقلة. وجود مجموعات الميثيل حطم جميع المستويات الرأسية والمحاور الأفقية الثنائية الموجودة في الجزيء الأصلي C_8H_8، السابق. إذن المجموعة التي يتبعها هذا الجزيء هي S_4.

تمثيل المجموعات Representations of groups

لقد سبق أن وصفنا عمليات التماثل المختلفة بالرموز، فذكرنا على سبيل المثال أن عملية الدوران غير الأصيل يرمز لها بالرمز S، وبالتالي فحينما نكتب مثلا $C_3 \sigma$ نكون قد عبرنا عن عمليتي تماثل متتاليتبين. كذلك فقد سبق أن وضعنا عمليات التماثل المختلفة الخاصة بجزيء ما فيما يسمى بجداول ضرب أو تجميع المجموعات (Combination or Multiplication Tables)، على نظام المصفوفات (Matrices). والحقيقة أن المصفوفات تقدم لنا طريقة رياضية لوصف أو تمثيل حركة جسم ما في الحيز (Space)، وبالتالي فهي وسيلة جيدة لوصف وتمثيل عمليات التماثل. وفي هذا الباب سنوضح كيف يمكن للمصفوفات أن تصف أو تمثل الحركات الجزيئية المصاحبة أو الناتجة عن التماثل، أي عمليات التماثل، خير تمثيل. وطالما أن الأمر كذلك؛ فإننا سنتدارس بعض الأمثلة لتوضيح المصفوفات بوجه عام، والمصفوفات المربعة بوجه خاص.

٢ - ٣ المصفوفات وتمثيل المجموعات

المصفوف بوجه عام يأخذ الشكل التالي:

$$\begin{bmatrix} 1 & 3 & 2 \\ 1 & 2 & 2 \\ 4 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{أو} \quad \begin{bmatrix} A & B & C \\ D & E & F \end{bmatrix}$$

الحروف A، B، C إلى آخره، تسمى العناصر. وكما نلاحظ فهي ترتب عرضياً وطولياً، والترتيب العرضي يسمى «صفوف». بينما الطولي يسمى «أعمدة»، ويقال عن المصفوف السابق إنه مصفوف ٢ × ٣. إذا تساوي عدد الصفوف والأعمدة في مصفوف ما يسمى «مصفوف مربع» (Square Martix). والمعادلة التالية توضح ضرب المصفوفات معاً.

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E & F \\ G & H \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} AE + BG & AF + BH \\ CE + DG & CF + DH \end{bmatrix}$$

وكما هو واضح يوجد مصفوفان مربعان، كل منهما ٢ × ٢، وبالتالي تكون رتبة كل منهما هي ٢. في المصفوف المربع، تسمى العناصر التي توجد كلية على الخط القطري المار من أعلى الشمال إلى أسفل اليمين بـ «العناصر القطرية» (Diagonal Elements)، وهي ذات أهمية خاصة هنا. كذلك فإن المصفوف المربع الذي تكون جميع العناصر القطرية فيه تساوي ١، بينما جميع العناصر الأخرى تساوي صفراً، أو صفرية، يسمى «مصفوفاً أحادياً» (Unit Matrix).

في الشكل أو المعادلة السابقة يضرب المصفوفان معاً. والطريقة التي اتبعت لذلك هي بضرب صف من الصفوف الذي إلى الشمال في عمود من المصفوف الذي إلى اليمين. ويمكن توضيح ذلك بالأرقام، أو المصفوفات ذات الأرقام. وعلى سبيل المثال فإن ضرب مصفوف ٢ × ٢ في مصفوف آخر ٢ × ١ (في المصفوف الأول، إلى الشمال، يوجد صفان وعمودان، وفي الثاني، إلى اليمين، يوجد صفان وعمود واحد) يكون كما يلي:

$$\begin{bmatrix} 3 & 1 \\ 2 & 4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 \\ 7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 6 + 7 \\ 4 + 4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 13 \\ 32 \end{bmatrix}$$

أما حاصل ضرب مصفوفين ٢ × ٢، أو مصفوفين كل منهما ٣ × ٣، فيكون كما يلي:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 4 & 1 \\ 2 & 3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4 & 1 \\ 8 & 7 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 3 & 2 \\ 1 & 2 & 2 \\ 4 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 3 & 0 & 2 \\ 2 & 1 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 13 & 3 & 10 \\ 10 & 3 & 8 \\ 2 & 5 & 9 \end{bmatrix}$$

ومع هذا يستحسن توضيح القاعدة العامة لذلك، فإذا ضربنا مصفوفين أحدهما ٣ × ٢ والآخر ٢ × ٤ (لاحظ أن رتبة المصفوف هي التي تذكر أولاً، أي ٣ في المصفوف الأول، ٢ في المصفوف الثاني، ثم تليها رتبة الأعمدة) في صورتهما العامة يكون ذلك كما يلي:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} & b_{24} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} \end{bmatrix}$$

حيث:

$$c_{11} = a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21}$$
$$c_{12} = a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22}$$
$$c_{13} = a_{11}b_{13} + a_{12}b_{23}$$
$$c_{14} = a_{11}b_{14} + a_{12}b_{24}$$
$$c_{21} = a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21}$$
$$c_{22} = a_{21}b_{12} + a_{22}b_{22}$$
$$c_{23} = a_{21}b_{13} + a_{22}b_{23}$$
$$c_{24} = a_{21}b_{14} + a_{22}b_{24}$$
$$c_{31} = a_{31}b_{11} + a_{32}b_{21}$$
$$c_{32} = a_{31}b_{12} + a_{32}b_{22}$$
$$c_{33} = a_{31}b_{13} + a_{32}b_{23}$$
$$c_{34} = a_{32}b_{14} + a_{32}b_{24}$$

وهكذا. لاحظ أن رتبة المصفوف الناتج هي ٣ × ٤.

ثمة خاصية مهمة للمصفوف المربع، وهي «المميز» (Character). والمميز هو مجموع العناصر القطرية ويرمز إليه عادة بالرمز χ (كاي، Chi). ومن المهم أن نعرف أن المصفوفات المترافقة (Conjugate matrices) لها مميزات متشابهة (Identical)، أو نفس المميز. والمصفوفات المترافقة هي التي ترتبط معا بما يسمى «تشابه التحويلات» (Similarity Transformation)، بنفس الطريقة التي ترتبط بهذه العناصر المترافقة في المجموعات، وقد سبق ذكرها (صفحة ٥٢). كذلك هنالك حالة خاصة في ضرب المصفوفات. وهي التي تكون فيها جميع العناصر غير الصفرية موجودة في وحدات أو بلوكات مربعة (Square blocks) بطول الخط القطري، كما في الحالة التالية:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 3 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 4 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

وحاصل الضرب لهذين المصفوفين بالترتيب السابق هو:

$$\begin{bmatrix} 4 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 8 & 7 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 13 & 3 & 10 \\ 0 & 0 & 0 & 10 & 3 & 8 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 5 & 9 \end{bmatrix}$$

ومن السهل إثبات أن عناصر وحدةٍ ما أو «بلوك» ما في المصفوف الناتج، في تلك الحالة، تحددها فقط عناصر الوحدات أو البلوكات المقابلة كما يلي:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 4 & 1 \\ 2 & 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4 & 1 \\ 8 & 7 \end{bmatrix}$$

$$[3]\,[1] = [3]$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 3 & 2 \\ 1 & 2 & 2 \\ 4 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 3 & 0 & 2 \\ 2 & 1 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 13 & 3 & 10 \\ 10 & 3 & 8 \\ 2 & 5 & 9 \end{bmatrix}$$

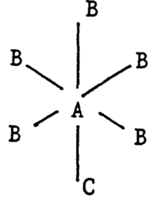
لاحظ أننا بسطنا، أو حوَّلنا المصفوف إلى مصفوفات أبسط، أو كما يقال، اختزلنا المصفوف إلى مصفوفات أبسط.

والآن كيف تمثل عمليات التماثل من خلال المصفوفات؟

إننا نواجه بحيزٍ ثلاثيّ الأبعاد، ومن ثم نأخذ في اعتبارنا الإحداثيات الكارتيزية المعروفة x، y، z، ونقيم منها مصفوفاً أحادياً:

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

دعنا نأخذ مثالا محدداً، وليكن الجزيء AB_5C، الذي يتبع مجموعة التماثل C_{4v}.



جدول تجميع أو ضرب عناصر هذه المجموعة هو كما يلي:

	E	C_4	C_4^3	C_2	σ_v	σ'_v	σ_d	σ'_d
E	E	C_4	C_4^3	C_2	σ_v	σ'_v	σ_d	σ'_d
C_4	C_4	C_2	E	C_4^3	σ_d	σ'_d	σ'_v	σ_v
C_4^3	C_4^3	E	C_2	C_4	σ'_d	σ_d	σ_v	σ'_v
C_2	C_2	C_4^3	C_4	E	σ'_v	σ_v	σ'_d	σ_d
σ_v	σ_v	σ'_d	σ_d	σ'_v	E	C_2	C_4^3	C_4
σ'_v	σ'_v	σ_d	σ'_d	σ_v	C_2	E	C_4	C_4^3
σ_d	σ_d	σ_v	σ'_v	σ'_d	C_4	C_4^3	E	C_2
σ'_d	σ'_d	σ'_v	σ_v	σ_d	C_4^3	C_4	C_2	E

إن مهمتنا الآن هي أن نوجد مصفوفات ٣ × ٣ تصف أو تمثل (Represent) عناصر التماثل المختلفة في مجموعة التماثل C_4. ولنبدأ بعملية الذاتية، وحتى نذكر هنا فإن عملية الذاتية هي عملية عدم القيام بأية عملية أو هي عملية إعادة الجسم أو الجزيء إلى وضعه أو توجهه الأصلي، تماماً، وكأن شيئاً لم يحدث للجسم. والسؤال هو، ما تأثير عملية الذاتية على نقطة ما في الجزيء إحداثياتها هي (x,y,z)؟ من المؤكد أن تلك النقطة لن تتغير، بمعنى أنها ستعود إلى نفس الاحداثيات (x,y,z) أو تظل عندها والآن ومرة أخرى ما هو المصفوف الذي لو ضربناه في المصفوف الأحادي الإحداثي السابق لن يغيره؟ علينا إذن إيجاد مصفوف ٣ × ٣ وليكن:

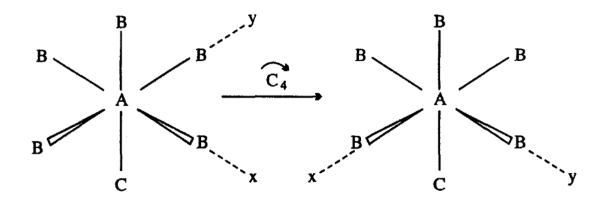
$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

فإذا ضربنا هذا المصفوف في المصفوف الإحداثي السابق فإن:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

وكما هو واضح فإن ضرب هذا المصفوف في المصفوف الأحادي الإحداثي، لن يغير توجه هذا النظام الإحداثي للجزيء، وهذا بالتحديد ما نعنيه بعملية الذاتية. هذا المصفوف إذن يمثل عملية الذاتية E.

الشكل التالي ٢ - ١١ يوضح كيف تؤثر عملية الدوران C_4، في اتجاه عقرب الساعة على الجزيء. من الواضح أن تلك العملية تحرك المحور y ليأخذ مكان المحور x، بينما يدخل المحور x في الاتجاه السالب للمحور y. أما المحور z، الذي يتحد أو يتواكب مع محور التماثل C_4، فإنه لا يتغير، حيث تدور عملية التماثل حوله. وبالتالي فإن الإحداثيات التي تنتج



شكل ٢ - ١١. تأثير عملية التماثل C_4 على المحاور

عن عملية C_4 حول المحور Z أو C_4، هي تحول X إلى -y، وy إلى X، أما Z فتظل كما هي. وعلينا أن نبحث عن المصفوف الذي لو ضربناه في المصفوف الإحداثي يؤدي إلى ذات النتيجة؟ المصفوف ٣ × ٣ التالي يقوم بتلك المهمة حيث:

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y \\ -x \\ z \end{bmatrix}$$

المصفوف السابق إذن يمثل عملية التماثل C_4. والآن دعنا نعتبر نعتبر مستوى التماثل σ_v على أنه المستوى xz، في الجزيء الذي نحن بصدده. إن تأثير عملية الانعكاس σ_v في ذلك المستوى هو فقط تغيير إشارة الإحداثي y، الذي سينعكس في المستوى XZ. ، أما الإحداثيان الآخران z, x فبالطبع لن يتأثرا بتلك العملية. بناء على ذلك يكون المصفوف ٣ × ٣ التالي ممثلاً لعملية التماثل σ_v.

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ \bar{y} \\ z \end{bmatrix}$$

وهكذا أمكننا أن نوجد المصفوفات التي تمثل كلاً من عملية الدوران C_4 وعملية الانعكاس في مستوى تماثل σ_v. المعادلات التالية توضح المصفوفات التي تمثل جميع عمليات التماثل في الجزيء AB_5C الذي يتبع مجموعة التماثل C_{4v}.

$$E \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$$C_4 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y \\ x \\ z \end{bmatrix}$$

$$\overset{\curvearrowleft}{C}_4 = C_4^3 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{y} \\ x \\ z \end{bmatrix}$$

$$C_2 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{x} \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$$\sigma_{xz} = \sigma_v \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ \bar{y} \\ z \end{bmatrix}$$

$$\sigma_{yz} = \sigma_{\bar{v}} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$$\sigma_d \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{y} \\ \bar{x} \\ z \end{bmatrix}$$

$$\sigma_d' \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y \\ x \\ z \end{bmatrix}$$

وبوجه عام، فإن حاصل ضرب أي مصفوفين من المصفوفات الممثلة أو التي تمثل عمليات، التماثل المختلفة لا بد أن يكون هو الآخر مصفوفاً لعملية تماثل (عادة ما تكون عملية تماثل أخرى). وعلى سبيل المثال، فإن ضرب المصفوفين الممثلين لعمليتي التماثل التاليين يكون كما يلي:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_{xz} \quad \sigma_{yz} \quad = \quad \sigma_{yz} \quad \sigma_{xz} \quad = \quad C_2(z)$$

إننا بذلك نكون قد أثبتنا، أولا: أن المصفوفين الممثلين للعمليتين σ_{xz} , σ_{yz} هما مصفوفان مترافقان، بنفس الطريقة التي تترافق بها عمليتا التماثل σ_{xz} , σ_{yz}.

ثانياً: إن حاصل ضرب هذين المصفوفين هو مصفوف يمثل عملية تماثل أخرى، وهو في هذه الحالة المصفوف الممثل للعملية $C_2(z)$، وكما هو واضح فهو نفس حاصل عمليتي التماثل ذاتهما. ويمكن أن نرمز إلى ذلم بأنه إذا طبقت العمليات الهندسية A، B، C، D. . . . إلى آخره، على التوالي، وكان التأثير الناتج هو نفس التأثير الذي ينتج عن عملية واحدة X، أي: $DCBA = X$ ....

فإن حواصل المصفوفات التي تمثل هذه العمليات يمكن أن تضرب معاً بنفس الترتيب، لتعطي المصفوف الذي يقابل العملية X، أي أن:

$$\mathscr{D}\,\mathscr{C}\,\mathscr{B}\,\mathscr{A} = \mathscr{X}$$

أما مقلوب المصفوف $\mathscr{A}$، أي $\mathscr{A}^{-1}$ فهو يعرف بالمعادلة:

$$\mathscr{A}\,\mathscr{A}^{-1} = \mathscr{A}^{-1}\,\mathscr{A} = \mathscr{E}$$

حيث $\mathscr{E}$ مصفوف أحادي:

المصفوفات التي تم استنتاجها والتي تصف تحويلات زمرة من الإحداثيات المتعامدة Orthogonal، تسمى مصفوفات متعامدة (Orthogonal matrics). هذه المصفوفات تملك خاصية مهمة، وهي أن مقلوبها يمكن الحصول عليه بمجرد نقل الصفوف مكان الأعمدة، أو ما يسمى الناقل (Trans pose). وعلى سبيل المثال فإن مقلوب (Inverse) المصفوف:

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

هو:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

حيث يمكن إثباته كما يلي:

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

والآن بالعودة إلى المصفوفات الممثلة لعمليات التماثل المختلفة في المجموعة C_{4v}، والتي سبق لنا استنتاجها، تكون مهمتنا التالية هي إثبات أن تجميع أو ضرب أي مصفوفين ممثلين يعطي أحد المصفوفات الممثلة الأخرى داخل المجموعة. بالرجوع إلى جدول التجميع السابق، نلاحظ أن $\sigma_v . C_4 = \sigma'_d$. لنتذكر أننا نجري عملية التماثل C_4 أولا. المعادلة التالية توضح حاصل المصفوفين اللذين يمثلان عمليتي التماثل هاتين:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v \qquad C_4 \quad = \quad \sigma'_d$$

كما نلاحظ فالمصفوف الناتج هو المصفوف الذي يمثل عملية التماثل σ'_d. وهكذا فإن المصفوفات الممثلة تعطي نفس النتائج، تماماً مثل عمليات التماثل ذاتها. وهذا صحيح لأي تجميع أو ضرب بين تلك المصفوفات الممثلة.

بعد الخطوة السابقة، علينا أن نوضح أن زمرة المصفوفات التي تمثل مختلف عمليات التماثل في المجموعة C_{4v}، مثلا، تتبع أو تكوّن مجموعة رياضية. ويحدث ذلك إذا ما أثبتنا أن القواعد الأربع التي ذكرناها آنفا (الفصل الأول) يمكن أن تحققها تلك المصفوفات الممثلة في المجموعة C_{4v}.

سبق أن أوضحنا أن ضرب الصفوف الممثل للعملية C_4، في المصفوف الممثل للعملية σ_v ينتج عنه المصفوف الذي يمثل العملية σ'_d، وهو أحد المصفوفات التي تصف عمليةً ما في المجموعة. ويمكن للقارىء إثبات أن حاصل ضرب أي مصفوفين ممثلين ينتج عنه مصفوف ممثل آخر في المجموعة ذاتها وبذلك تكون القاعدة الثانية قد تحققت. كما أن قانون إضافة المضاعفات(The Associative law of multiplication) يمكن للقارىء إثباته بسهولة. كذلك فقد سبق أن استنتجنا المصفوف الممثل لعملية الذاتية. والآن يمكننا استنتاج المصفوف الممثل لمقلوب العملية C_4 أي C_4^{-1}، كما يلي:

$$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{والمقلوب هو} \quad \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\overset{\curvearrowleft}{C_4} = \overset{\curvearrowright}{C_4^3} \qquad\qquad (C_4)^{-1}$$

فإذا ضربنا أحدهما في الآخر كما يلي:

$$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_4 \qquad C_4^{-1} \quad = \quad E$$

يكون حاصل الضرب هو المصفوف الممثل لعملية الذاتية (صفحة ١٠٦). كذلك فإن لكل مصفوف ممثلاً مقلوباً أو معكوساً، بحيث يكون حاصل ضربهما مساوياً للمصفوف الممثل لعملية الذاتية، كما أوضحنا حالاً. وبهذا نكون قد أوضحنا أن زمرة المصفوفات التي تمثل عمليات التماثل المختلفة في مجموعة ما تكون هي الأخرى مجموعة رياضية، تخضع لذات القواعد، كما هو الحال في عمليات التماثل ذاتها.

ويمكننا الآن تعريف تمثيل المجموعات بحسب النوع الذي يهمنا، بأنه زمرة من المصفوفات كل منهما يقابل أو يصف عملية منفردة في المجموعات، والتي يمكنها أن تتحد فيما بينها بطريقة مشابهة للطريقة التي بها تتحد عناصر المجموعة، وهي في هذه الحالة عمليات التماثل. وهكذا فلو أن عمليات التماثل. وهكذا فلو أن عمليتي تماثل في مجموعة تماثل، ولتكونا C_2، σ_v، اتحدتا لتعطيا الحاصل، C_2'، فلا بد أن المصفوفين المقابلين لكل من C_2 وσ_v لو ضربا أو اتحدا معا لا بد أن يكون المصفوف الناتج هو المصفوف المقابل للعملية، C_2'. ولنأخذ مثالاً آخر، لمزيد من التوضيح. ولتكن محاولتنا مع تمثيل المجموعة C_{2v}، التي تحتوي على عمليات التماثل: $E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$. ولنعتبر أن محور التماثل الرئيسي C_2 يتواكب أو يتحد مع المحور z في النظام الإحداثي الكارتيري.، وليكن σ_v هو المستوى xz، أما σ'_v فهو المستوى yz. المصفوف يمكن بسهولة استنتاج

المصفوفات التي تمثل تأثير التحويلات أو عمليات التماثل المختلفة على نقطةٍ عامة (x,y,z) كما يلي:

$$E : \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_2 : \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v : \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma'_v : \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

جدول التجميع أو ضرب هذه المجموعة هو كالتالي:

	E	C_2	σ_v	σ'_v
E	E	C_2	0	0
C_2	C_2	E	0	0
σ_v	σ_v	σ'_v	E	C_2
σ'_v	σ'_v	σ_v	C_2	E

ويمكن توضيح أن ضرب المصفوفات الممثلة معاً سيكون بنفس الطريقة. وعلى سبيل المثال: ، من جدول التجميع السابق فإن:

$$\sigma_v\, C_2 \;=\; \sigma'_v$$

وهو نفس ما يحدث في حالة المصفوفات المقابلة:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

وطالما أن كل عنصر في المجموعة هو مقلوب نفسه، فلا بد أن يكون ذلك صحيحاً بالنسبة للمصفوفات المثلة. ويمكن توضيح ذلك بسهولة على سبيل المثال:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

وهكذا فإننا باتباع طريقة واحدة، وهي دراسة تأثير التحويلات المختلفة على النقطة العامة (x , y , z) أمكن استنتاج زمرة من المصفوفات التي تكون في ما بينها تمثيلا للمجموعة C_{2v}، كما سبق أن فعلنا مع المجموعة C_{4v}.

٢ - ٤ . التمثيل القابل للاختزال والتمثيل اللااختزل

Reducible and Irreducible Representations

هاتان الفكرتان، ونعني بهما التمثيل الذي يمكن اختزاله أو تبسيطه (Reducible Representation) وذلك التمثيل الذي لا يمكن اختزاله أو تبسيطه، أو كما أطلقنا عليه التمثيل اللااختزل "Irreducible Representation"، هما فكرتان يجب مناقشتهما الآن. لقد سبق أن ذكرنا أن هناك حالة خاصة في ضرب المصفوفات، وهي التي تكون فيها جميع العناصر غير الصفرية (Non-zero Elements) موجودة في وحدات أو بلوكات مربعة على طول الخط القطري في المصفوفات المربعة، يمكن تبسيطها إلى المصفوفات التي داخل تلك البلوكات، ويكون حاصل ضربها بالتالي هو حاصل ضرب تلك المصفوفات المصغرة أو المبسطة أو المختزلة... وعلى ذلك فيمكن اعتبار زمرة من المصفوفات التي تحتوي بلوكات من ذلك النوع بطول الخط القطري، إنها ممثلات قابلة للإختزال أو

التبسيط، أو ما يطلق عليه Reducible Representations، أما ذلك المصفوف الذي لا يمكن تبسيطه أو اختزاله، فهو الممثل أو التمثيل اللامختزل. وعلى سبيل المثال، لو أننا رجعنا إلى المصفوفات الممثلة للمجموعة C_{4v} التي سبق ذكرها (صفحة) سنلاحظ أن المحورين x، y لن يختلط أي منهما أبداً مع المحور العمودي عليهما z، بأية عملية تماثل. وكما كتبت، فإن هذه الزمرة من المصفوفات الممثلة، يمكن تبسيطها أو اختزالها، . والمثالان التاليان يوضحان ذلك.

$$\left[\begin{array}{cc|c} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right] \rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}_{[1]}$$

$$\left[\begin{array}{cc|c} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right] \rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_{[1]}$$

C_4

وهكذا أمكننا تبسيط، أو اختزال كل من المصفوفين إلى مصفوفات أصغر أو أبسط، أي يمكن اختزال كل منهما، ومن ثم فهما مصفوفان قابلان للاختزال (Reducible). وقد يتم ذلك بعمل تحويلات مشابهة (Similarity Transformation) على كل مصفوف تمثيلي، حيث تنتج مصفوفات أخرى تكون هي بدورها مصفوفات تمثيلية أو ممثلة. والحقيقة أنه يمكن تمثيل مجموعة تماثلٍ ما، ولتكن C_{2v}، على سبيل المثال، بعدد كبير من التمثيلات (Representations)، يحدد ذلك العدد فقط وسيلتنا في إبداع طرق لإيجادها. ومع ذلك يظل هناك هدد من التمثيلات قليل جداً وفي منتهى البساطة، وذلك بإعطاء رقم (١) أو (- ١) لكل عملية تمثيل، وليكن ذلك بالنسبة للمجموعة C_{2v}، كما يلي:

E	C_2	σ_v	σ_v
1	1	1	1
1	−1	1	−1
1	−1	−1	1
1	1	−1	−1

ثم هناك تمثيلات ذات رتب أعلى. ومهما يكن الأمر، فهناك عدد محدد من التمثيلات ذات أهمية خاصة وأساسية، وهي تلك التمثيلات التي لا تختزل، هذه التمثيلات التي لا تختزل تتبع خمسة قواعد في منتهى الأهمية.

القواعد الخاصة بالتمثيلات التي لا تختزل

١- مجموع مربعات أبعاد (Dimensions) التمثيلات التي لا تختزل لمجموعةٍ ما، يساوي رتبة هذه المجموعة، أي أن:

$$\sum d_i^2 = d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 \ldots\ldots = h$$

وطالما أن $\chi i(E)$، المميز للمثل لـ E في التمثيل الذي لا يختزل ith، يساوي رتبة هذا التمثيل، يمكن كتابة القاعدة (١) أيضاً كما يلي:

$$\sum_i [\chi_i (E)]^2 = h$$

٢ - مجموع مربعات المميزات (Characters) في التمثيلات التي لا تختزل يساوي رتبة المجموعة h.

$$\sum_R [\chi (R)]^2 = h$$

٣ - أي تمثيلين لا يختزلان يكونان متعامدين (Orthogonal) أي أن مجموع حاصلي المميز لكل منهما يساوي صفراً.

$$\sum [\chi_i (R)\chi_j (R) = 0 \quad \text{when} \quad i \neq j$$

٤ - في أي تمثيل (قابل أو غير قابل للاختزال) فإن المميز.. لجميع المصفوفات المقابلة لعمليات التماثل في نفس الوحدة (Class) تكون متشابهة أو متساوية (Identical).

٥ - عدد التمثيلات التي لا تختزل في مجموعةٍ ما يساوي عدد الوحدات في تلك المجموعة.

لعل أحسن وسيلة لشرح هذه القواعد هي العمل من خلال مثالٍ ما وليكن جزيء $trans\text{-}MA_2B_2X_2$، الذي يتبع المجموعة C_{2h}. هذه المجموعة تحتوي على أربع عمليات تماثل هي: E, C_2, i, σ_h. كل من هذه العمليات يحتوي وحدة بذاته. من القاعدة (٥) يكون عدد المثيلات التي لا تختزل هو أربع (٤). وطالما أن هناك أربع عمليات فقط، فإن رتبة هذه المجموعة هي أربعة أيضاً، أي $h = 4$. وطالما أن القاعدة الأولى تنص على أن

$$d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + d_4^2 = h = 4$$

حيث d هي البعد (Dimension) للتمثيلات التي لا تختزل. والحل الوحيد لهذه المعادلة هو أن تكون الأبعاد جميعها مساوية لـ (١)، أي:

$$1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4$$

وهكذا يكون للمجموعة C_{2h}، أربع تمثيلات لا تختزل أحادية البعد.

(One-dimensional). ويمكن استنتاج المميز لهذه التمثيلات التي لا تختزل الأربعة، والتي هي في حالتنا الراهنة هي التمثيلات نفسها لأن أبعادها هي (١)، على أساس بقية القواعد. وبالنسبة للتمثيل الذي لا يختزل الأول، ويحسب القاعدة (٢) فإن المميز لكل من عمليات التماثل الأربع لا بد أن يساوي (١)، وذلك حتى يكون:

$$1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4$$

وهكذا تتحقق القاعدة (٢). ويمكن كتابة ذلك كما يلي:

	E	C_2	i	σ_h
Γ_1	1	1	1	1

والآن لجميع التمثيلات التي لا تختزل الأخرى، يجب أن تكون بحيث:

$$[\chi(R)]^2 = 4$$

وذلك يكون صحيحاً فقط لو أن كل مميز يساوي ± ١، أي $\chi(R) = \pm 1$. أكثر من ذلك، ولكي يكون كل تمثيل متعامد مع التمثيل الأول Γ_1، بحسب القاعدة (٣)، فلا بد من وجود مميزان + ١، وآخران -١، أي أن:

$$(1)(1) + (1)(-1) + (-1)(-1) + (-1)(1) = 0$$

وبناء على ذلك يكون لدينا:

		E	C_2	i	σ_h	Operations
	Γ_1	1	1	1	1	
irreducible	Γ_2	1	−1	−1	−1	
representations	Γ_3	1	−1	−1	1	
	Γ_4	1	−1	1	−1	

جميع هذه التمثيلات متعامدة (orthogonal) بعضها مع بعضها الآخر. وعلى سبيل المثال، إذا أخذنا في اعتبارنا Γ_2 , Γ_3، فإن:

$$(1)(1) + (1)(-1) + (-1)(-1) + (-1)(1) = 0$$

وهكذا، وبناء على ذلك فهذه إذن هي التمثيلات التي لا تختزل الأربعة للمجموعة C_{2h}. ومثال آخر، دعنا نأخذ المجموعة C_{3v}، التابع لها جزيء مثل الأمونيا NH_3.

هذا الجزيء يحتوي على ست عمليات تماثل هي: E واثنتين C_3 وثلاث σ_v. . العمليات يقع في ثلاث وحدات، أي $E, 2C_3, 3, \sigma_v$. في الحال نعرف أن عدد التمثيلات التي لا تختزل في هذه المجموعة هو ٣. وطالما أن عدد عمليات التماثل هو ٦، فإن رتبة المجموعة تساوي ٦ أيضا.

إذن بحسب القاعدة (١)، فإن:

$$d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 = 6$$

وبالتالي قيم d التي تحقق هذه المعادلة هي ١ و١ و٢. ومرة أخرى وكما فعلنا قبل ذلك، لا بد من وجود تمثيل لا يختزل أحادي البعد، حيث يكون كل مميز فيخ مساوياً لـ (+ ١)، وهكذا نحصل على:

	E	$2C_3$	$3\sigma_h$
Γ_1	1	1	1

والآن وقبل أن نعين المميز للتمثيلات الأخرى، لنتأكد أولا من أن التمثيل Γ_1 يتبع القاعدة (١). ولنأخذ في اعتبارنا أن لدينا اثنتين C_3، وثلاث σ_v، ولكل منها مميز يساوي + ١. أي أن:

$$1^2 + 2(1)^2 + 3(1)^2 = 6$$

وبالتالي فإن القاعدة (١) تتحقق.

في البحث عن التمثيل الذي لا يختزل Γ_2، أحادي البعد، حيث تكون جميع المميزات أما + ١ أو – ١، وحيث يجب أن يكون متعامداً مع Γ_1، فلا بد أن يكون لدينا ثلاثة مميزات + ١ وثلاثة أخرى – ١. وطالما أن جميع العمليات التي في نفس الوحدة يكون لها نفس المميز، وبالتالي فإن Γ_2، يجب أن يكون:

	E	$2C_3$	$3\sigma_h$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1

التمثيل الثالث Γ_3 ثنائي البعد – وحتى تتحقق القاعدة (٢)، فإن المميز الثاني يجب أن يكون ± ١، أي أن:

$$\Gamma_3 = 2 , + 1 , 0$$

وذلك حتى نحصل على:

$$(2)^2 + 2(1)^2 + 0 = 6$$

ولكن، لأن جميع هذه التمثيلات يجب أن تكون متعامدة مع بعضها، علينا إذن أن نضرب Γ_1 في Γ_3.

$$1(1)(2) + 2(1)(1) + 3(1)(0) = 4$$

كما هو واضح فإن اختيارنا لـ $\Gamma_3 = 2 , + 1 , 0$، لن يكون متعامداً مع Γ_1. بناء على ذلك فلا بد أن تكون $\Gamma_3 = 2 , -1 , 0$، ويكون حاصل Γ_1 , Γ_3 هو:

$$1(1)(2) + 2(1)9\text{-}1) + 3(1)(0) = 0$$

وهكذا تكون التمثيلات التي لا تختزل لمجموعة التماثل C_{3v} هي:

	E	$2C_3$	$3\sigma_h$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1
Γ_3	2	−1	0

ثمة طريقة أخرى نستفيد بها من القاعدة (٣)، في إيجاد قيم المميز $\chi_3(C_3)$، والمميز $\chi_3(\sigma_v)$.

بحسب القاعدة (٣) فإن:

$$\sum_R \chi_1(R)\chi_3(R) = [1][2] + 2[1][\chi_3(C_3)] + 3[1][\chi_3(\sigma_v)] = 0$$

$$\sum_R \chi_2(R)\chi_3(R) = [1][2] + 2[1][\chi_3(C_3)] + 3[-1][\chi_3(\sigma_v)] = 0$$

وبحل هاتين المعادلتين نحصل على:

$$\begin{array}{rcl} 2\chi_3(C_3) + 3\chi_3(\sigma_v) &=& -2 \\ -[2\chi_3(C_3) - 3\chi_3(\sigma_v) &=& -2] \\ \hline 6\chi_3(\sigma_v) &=& 0 \\ \chi_3(\sigma_v) &=& 0 \end{array}$$

وبالتالي:

$$2\chi_3(C_3) + 3\,(0) = -2$$

$$\chi_3(C_3) = -1$$

وعلينا أن نتأكد من صحة Γ_3، ويكون ذلك بحسب القاعدة (٢):

$$2^2 + 2(-1)^2 = 3(0)^2 = 6$$

والآن نصل إلى ما يسمى بـ «جداول المميز».

٢ - ٥ . جداول المميز Character Tables

جدول المميز الكامل لمجموعة التماثل C_{2h}، كما هو في الملحق (١) يكون كما يلي:

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	−1	1	−1	R_x , R_y	xz, yz
A_u	1	1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	−1	1	x , y	
2		1			3	4

حيث يكتب المجموعة التي تتبعها جدول المميز إلى أعلى الشمال في ركن خاص بها. يلي ذلك في نفس الصف الأعلى رموز عناصر المجموعة كما سبق أن أوضحنا، ويقسم الجدول إلى أربع مناطق أو أقسام.

المنطقة (١) وهي تحتوي على المميزات التي سبق تعيينها والخاصة بالتمثيلات التي لا تختزل للمجموعة.

المنطقة (٢)، وفيها استخدمت رموز أخرى للتمثيلات التي لا تختزل غير تلك التي سبق لنا استخدامها، وهذه هي رموز موليكان (Mulliken Symbols) هذه الرموز تعني ما يلي:

أ - جميع التمثيلات أحادية البعد (One- dimensional) يرمز لها بالرمز A أو B، ثنائية البعد يرمز لها بالرمز E، أما ثلاثية البعد فيرمز لها بالرمز T (أحيانا يرمز لها بالرمز F).

ب - التمثيلات أحادية البعد التي تكون متماثلة بالنسبة لدوران بزاوية $2\pi/n$ حول محور الدوران الرئيسي (متماثلة تعني أن $[(C_n) = 1]$ يرمز لها بالرمز A، أما غير المتماثلة بالمعنى السابق $[(C_n) = -1]$ فإنها تعطي الرمز B. -

جـ - رقم ١ أو ٢ يكتب أسفل الرمز B, A، يدل على التوالي على تماثل أو عدم تماثل بالنسبة لمحور دوران C_2 عمودي على المحور الأساسي، أو إذا لم يوجد محور الدوران ذلك فهو يدل على مستوى تماثل طولي.

د - وجود خط أو خطين لأي حرف (رمز) يدل، على التوالي، على التماثل أو عدم التماثل بالنسبة لمستوى أفقي σ_h.

هـ - في المجموعات التي يوجد بها مركز ارتكاس، يضاف الحرف g أسفل الرمز بالنسبة للتمثيلات التي تكون متماثلة بالنسبة لمركز التماثل، أما اللاحقة u، فيدل على التمثيلات غير المتماثلة بالنسبة للمركز (g من

الكلمة الألمانية gerade، وتعني زوجي، أما u، من الكلمة الألمانية ungerade، وتعني غير زوجي).

و ـ الأرقام التي تتبع الرموز E وT، ليست بسيطة في التعريف بكيفية إضافتها دون الكثير من الرياضيات، ونكتفي هنا باعتبارها اختيارية.

المنطقة الثالثة، حيث يوجد عادة ستة رموز x، y, z, : R_x , R_y , R_z . الثلاثة الأول تدل على إحداثيات x، y، z، أما الـ R فتدل على الدوران حول المحاور المحددة بالحروف الملحقة أسفل R.

المنطقة الرابعة حيث يوجد مربعات وحواصل الناتج بين اثنين منهما، بحسب خواصها للتحويلة (Transformation Properties).

جميع جداول المميز تكون بنفس الكيفية التي عليها جدول المجموعة C_{2h} السابق. ملحق ١ يعطي العديد من جداول المميز المهمة.

دعنا نأخذ نموذجاً لشرح الأفكار السابقة، وليكن كيفية استنتاج جدول المميز للمجموعة C_{4v}.

١ ـ هذه المجموعة تحتوي على جميع العلميات التي يولدها عناصر التماثل C_4، وأربعة مستويات متعامدة تتقاطع جميعها مع المحور C_4. ولندع المحور C_4 في الاتجاه z. عمليات التماثل التي يحتويها هذه المجموعة هي:

$$E\ ,\ C_4\ ,\ C_4^4\ ,\ C_4^2\ ,\ \sigma_v\ ,\ \sigma'_v\ ,\ \sigma_d\ ,\ \sigma'_d$$

هذه العمليات يمكن كتابتها مرة أخرى على أساس الوحدات (classes) كما يلي:

$$E\ ,\ 2C_4\ ,\ C_2(=C_4^2)\ ,\ 2\sigma_v\ ,\ 2\sigma_d$$

٢ ـ لايجاد جدول المميز، لا بد من معرفة عدد التمثيلات التي لا تختزل لهذه المجموعة. من القاعدة (٥) السابقة، نعلم مباشرة أن لدينا

خمسة تمثيلات لا تختزل بعدد الوحدات الموجودة. أبعاد هذه التمثيلات يجب أن تتحقق القاعدة (١)، أي أن.

$$d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + d_4^2 + d_5^2 = h = 8$$

والزمرة الوحيدة من الأعداد الصحيحة الموجبة التي تحقق المعادلة السابقة هي ١، ١، ١، ١ و٢.

٣ ـ من السهل نسبياً استنتاج التمثيلات الأربعة الأولى ذات البعد الأحادي، وكما في أي مجموعة لا بد من وجود تمثيل حيث تكون كل عملية تماثل ممثلة بمصفوف أحادي، أي نصل إلى.

E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
1	1	1	1	1
1				
1				
1				
2				

٤ ـ المميز للتمثيلات أحادية البعد الثلاثة المتبقية، يمكن الحصول عليه من القاعدة (٣) حيث يجب أن يكون كل اثنين منهما متقامداً (Orthogonal). ولكي يكون تمثيلا ما متعامدا مع التمثيل الأول يجب أن نعطي + ١ لعملية التماثل C_2، وإحدى الوحدات الأخرى، ثم - ١ للوحدتين الأخريين، ومن ثم نحصل على ما يلي:

E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
1	1	1	1	1
1	1	1	−1	−1
1	−1	1	1	−1
1	−1	1	−1	1
2				

من السهل إيضاح أن كل تمثيلين من تلك التمثيلات يكونان متعامدين كل مع الآخر، وعلى سبيل المثال، التمثيلان الثاني والثالث.

$$(1)(!) + 2(1)(-1) + (1)(1) + 2(-1)(1) + 2(-1)(-1) =$$

$$1 + (-2) + 1 + (-2) + 2 = 0$$

٥ - لإيجاد التمثيل ثنائي البعد، علينا أن نأخذ النقطة x، y، z، ونعين المصفوفات التي تصف تحويلاتها بكل عملية تماثل (عملية تماثل واحدة في كل وحدة). بتفحص بسيط يمكن إيضاح أنه يمكن الاستغناء عن الإحداثي z، لأنه لن يتأثر بأية عملية تماثل. وعلى ذلك، وباستخدام نقطة (x,y) في المستوى xy. فإن المصفوفات المناسبة ومميزها هي كما يلي:

$$E \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \chi = 2 \qquad \sigma_v = (\sigma_{xz}) \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \chi = 0$$

$$C_4(z) \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}, \chi = 0 \qquad \sigma_d \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}, \chi = 0$$

$$C_2(z) \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \chi = -2$$

ويمكن إثبات أن هذه المميزات تتبع القاعدة (٢) أي أنها قياسية (Normalized).

$$2^2 + 2(0)^2 + (-2)^2 + 2(0)^2 + 2(0)^2 = 8$$

أكثر من هذا فإن زمرة المميز الخاصة بهذه المصفوفات متعامدة مع مميزات بقية التمثيلات الأربعة الأخرى، وعلى سبيل المثال:

$$(1)(2) + 2(-1)(0) + (1)(-2) + 2(-1)(0) + 2(1)(0) = 0$$

بناء على ذلك، يكون لدينا التمثيل الذي لا يختزل ثنائي الأبعاد، وهو ما يجب أن نضيفه لنحصل على جدول المميز لهذه المجموعة.

E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
1	1	1	1	1
1	1	1	−1	−1
1	−1	1	1	−1
1	−1	1	−1	1
2	0	−2	0	0

٦ ـ يمكننا كذلك أن نحدد رموز موليكان لهذه التمثيلات المختلفة. التمثيلان الأولان، كل منهما متماثل بالنسبة للـ C_4، ومن ثم فهما من نوع A. بينما التمثيلان الثالث والرابع كل منهما غير متماثل بالنسبة إلى C_4 (المحور الرئيسي)، وبالتالي فرمز كل منهما هو B. ولما كان كل من التمثيل الأول والثالث متماثل بالنسبة لمستوى التماثل 0_v يضاف الرقم ١ أسفل رمز كل منهما، والعكس صجيج بالنسبة للتمثيلين الثاني والرابع وبالتالي يضاف الرقم ٢ أسفل رمز كل منهما. التمثيل الفريد، الخامس، ثنائي البعد، ومن ثم يأخذ الرمز E. وهكذا نكون قد أقمنا الجدول إلى الحد الذي نراه فيما يلي:

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	−1	−1
B_1	1	−1	1	1	−1
B_2	1	−1	1	−1	1
E	2	0	−2	0	0

٢ - ٦ - العلاقة بين التمثيلات القابلة للاختزال والتمثيلات التي لا تختزل:

من المهم للغاية بالنسبة لنا أن نحدد العلاقة بين أي تمثيل قابل للاختزال (reducible) وتمثيل مجموعة ما، والتمثيلات التي لا تختزل في ذات المجموعة. هذه العلاقة ذات أهمية قصوى في كل ما يلي من تطبيقات للتماثل الجزيئي ونظرية المجموعات، أو بكلمة أخرى لكل ما توصَّلنا إليه حتى الآن، وقد سبق أن عرفنا أنه يمكن باستخدام بعض التحويلات المشابهة اختزال كل مصفوف في التمثيلات القابلة للاختزال إلى مصفوف يحتوي على بلوكات قطرية (Blocked diagonally)، كل منها يتبع إحدى التمثيلات التي لا تختزل للمجموعة. ولكن بدلا من البحث في إيجاد المصفوف المطلوب لاختزال التمثيل القابل للاختزال، فإن العلاقة التالية لن تجعلنا في حاجة إلى ذلك. هذه العلاقة دون إثبات، هي:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_{R} g \, \chi_i (R) \, \chi (R)$$

حيث a_i هي عدد المرات التي يظهر فيها التمثيل الذي لا يختزل i، في التمثيل القابل للاختزال، أو عدد احتواء التمثيل القابل للاختزال على تمثيل ما لا يختزل . ، g هي عدد عناصر الوحدة، ويكون لجميع عناصر أي وحدة نفس المميز. وهكذا إذا عرفنا فقط المميز لكل عملية تماثل في التمثيل القابل للاختزال، وفي التمثيل الذي لا يختزل، يمكن تعيين عدد المرات التي يظهر فيها التمثيل الذي لا يختزل في التمثيل القابل للاختزال .

ولتوضيح ذلك لا بد من بعض الأمثلة. ولنبدأ بالمجموعة C_{3v}. جدول المميز بالنسبة لتلك المجموعة كما يلي. ولنأخذ التمثيل القابل للاختزال $\Gamma red = 5 \; 2 \; -1$. إن رقم 5، هو المميز للعملية أو الوحدة E،

في التمثيل القابل للاختزال. ولنلاحظ وجود ثلاثة أرقام فقط، وذلك لأن عدد وحدات هذه المجموعة هو ثلاثة.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	−1
E	2	−1	0
Γred	5	2	−1

التمثيل القابل للاختزال هو بالتحديد مجموع المميز لعدد من التمثيلات التي لا تختزل، والطريقة المنهجية لتعيين هذه التمثيلات التي لا تختزل التي يتكون منها التمثيل القابل للاختزال هي كما يلي علينا أن نضرب على حدة، كل مميز في التمثيل الذي لا يختزل في عدد عناصر الوحدة، في المميز المقابل في التمثيل القابل للاختزال. ثم يجمع ذلك، ويقسم على رتبة المجموعة. ولنبدأ بتعيين عدد المرات التي من A_1 التي يتكون منها التمثيل القابل للاختزال السابق ذكره، أو بطريقة أخرى كم A_1، ثم كم A_2 ثم كم E يتكون منها التمثيل القابل للاختزال؟

باستخدام المعادلة السابقة، فإن عدد التمثيل الذي لا يختزل A_1 هو:

$$= \frac{1}{6}[1(1)(5) + 2(1)(2) + 3(1)(-1)] = 1$$

وبالمثل فإن عدد التمثيل الذي لا يختزل A_2 هو:

$$= \frac{1}{6}[1(1)(5) + 2(1)(2) + 3(-1)(-1)] = 2$$

عدد التمثيل الذي لا يختزل E هو:

$$= \frac{1}{6}[1(1)(5) + 2(-1)(2) + 3(0)(-1)] = 1$$

وهكذا فإن:

$$\Gamma red = A_1 + 2A_2 + E$$

فإذا جمعنا المميز لكل من هذه التمثيلات التي لا تختزل (بحسب عدد مرات ظهورها)، لا بد أن يكون الناتج مساوياً لمميزات التمثيل القابل للاختزال، كما يلي:

	E	C_3	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	−1
A_2	1	1	−1
E	2	−1	0
Γred	5	2	−1

فيما يلي، جدول المميز للمجموعة C_{4v}، مضافاً إليه مميزات التمثيل الذي لا يختزل $\Gamma red = 5\ 1\ 1\ 3\ 1$، وليكن ذلك مثالاً آخر.

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	−1	−1
B_1	1	−1	1	1	−1
B_2	1	−1	1	−1	1
E	2	0	−2	0	0
Γred	5	1	1	3	1

لاحظ احتواء التمثيل القابل للاختزال على خمسة مميزات بعدد وحدات المجموعة. بحسب العلاقة السابقة فإن:

$$A_1 = \frac{1}{8}[1(1)(5) + 2(1)(1) + 1(1)(1) + 2(1)(3) + 2(1)(1)] = 2$$

$$A_2 = \frac{1}{8}[1(1)(5) + 2(1)(1) + 2(1)(1) + 1(1)(1) + 2(-1)(3) + 2(-1)(1)] = 0$$

$$B_1 = \frac{1}{8}[1(1)(5) + 2 + 2(-1)(1) + 1(1)(1) + 2(1)(3) + 2(-1)(1)] = 1$$

$$B_2 = \frac{1}{8}[1(1)(5) + 2 + 2(-1)(1) + 1(1)(1) + 2(-1)(3) + 2(1)(1)] = 0$$

$$E = \frac{1}{8}[1(2)(5) + 2(0)(1) + 1(-2)(1) + 2(0)(3) + 2(0)(1)] = 1$$

أي أن:

$$\Gamma red = 2A_1 + B_1 + E$$

وهكذا حينما يختزل التمثيل القابل للاختزال Γred، أو كما يقال ينحل (decompose)، فإنه يصبح $2A_1 + B_1 + E$. فإذا جمعنا المميز لهذه التمثيلات الأربعة كما سبق، فلا بد أن يكون الناتج: 5 1 1 3 1. وعلى القارىء إثبات ذلك.

٢ - ٧. الحاصل المباشر The Direct Product

نفرض أن R هي عملية تماثل في مجموعة التماثل التي يتبعها جزيء ما، وأن $X_1, ... X_2, X_m$ و $Y_1, Y_2, Y_n..$ هما زمرتان من الدوال (قد تكون دوال موجات في الجزيء، بحيث تكون قاعدة لتمثيلات المجموعة، يمكن أن نكتب:

$$RX_i = \sum_{j=1}^{m} x_{ji} X_j$$

$$RY_k = \sum_{\ell=1}^{n} y_{ik} Y_l$$

كذلك فمن الصحيح أن:

$$RX_i Y_k = \sum_{j=1}^{m} \sum_{\ell=1}^{n} x_{ji}\, y_{\ell}k\, X_j\, Y_{\ell}$$
$$= \sum_{j} \sum_{\ell} z_{jl, ik}\, X_j Y_{\ell}$$

وهكذا فإن زمرة الدوال Y_kX_i، الذي يسمى الحاصل المباشر لكل من Y_k, X_i، أيضاً يكوّن قاعدة لتمثيل المجموعة، z_{jl}, ik هي عناصر المصوف $\mathscr{L}$ ذو الرتبة (mn) x (nm).

وهنا نصل إلى نظرية مهمة حول مميزات المصفوفات $\mathscr{L}$ للعمليات المختلفة في المجموعة. هذه النظرية تنص على أن مميزات تمثيل الحاصل المباشر تساوي حواصل مميزات تمثيلات زمرات الدوال الأولية.

على سبيل المثال، الحاصل المباشر لبعض التمثيلات التي لا تختزل للمجموعة C_{4v} كما يلي:

C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	−1	−1
B_1	1	1	−1	1	−1
B_2	1	1	−1	−1	1
E	2	−2	0	0	0
A_1A_2	1	1	1	−1	−1
B_1E	2	−2	0	0	0
A_1EB_2	2	−2	0	0	0
E^2	4	4	0	0	0

وبصورة عامة فإن الحاصل المباشر لتمثيلين لا يختزلان أو أكثر، هو تمثيل قابل للاختزال. وعلى سبيل المثال فإن تمثيلات الحواصل المباشرة للمجموعة، والمدونة كما سبق، تختزل كما يلي:

$$A_1A_2 = A_2$$

$$B_2E = E$$

$$A_1EB_2 = E$$

$$E^2 = A_1 + A_2 + B_1 + B_2.$$

الباب الثالث

التهجين في المدارات الذرية

المدارات الذرية والمدارات المهجنة

ATOMIC ORBITALS
AND
HYBRID ORBITALS

لقد رأينا في البابين السابقين، عناصر التماثل ومن ثم عمليات التماثل التي تتولد عن كل منها، وكيف تكوّن القائمة الكاملة لعمليات التماثل المختلفة التي يحتويها جزيء ما من مجموعة ينطبق عليها قواعد المجموعة الرياضية. وبناء على ذلك أمكن تصنيف الجزيئات المختلفة كلٌ في مجموعة التماثل التي تناسبه. إن تقنية التماثل تلك، يمكن استخدامها في تعيين مدارات الربط بين الذرات في مختلف التركيبات الهندسية للجزيئات.

من المعروف أن عدداً كبيراً من المركبات الكيميائية يتكون من ذرة مركزية يحيط بها عدد من الذرات الأخرى، ولتكن صيغتها العامة A $(B,C,..)_n$، حيث الذرة A هي الذرة المركزية، وذرات C,B . . ، أو أي ذرات من نوع أو أنواع أخرى، ترتبط بالذرة A، ولا ترتبط ببعضها. بالطبع يقع تحت هذه الصيغة العامة المركبات المعروفة بالمتراكبات، أو المركبات التناسقية. لكن يقع تحتها أيضا مركبات عضوية مثل CH_4، CH_3-، CH_3، وكثير غيرها، وكذلك أيونات مثل $C10_4^-$، CO_3^2، NO_3^- إلى آخره. ويمكن القول إنه يقع تحت هذه الصيغة كل ما يتكون من ذرة مركزية يحيط بها عدد من الذرات الأخرى. الروابط في هذا النوع من المركبات هو ما يعرف بالروابط الموجهة (Directed Bonds)، والتي تأخذ اتجاهات محددة في الفراغ، ومن ثم يكون للمركب شكل هندسي محدد. هذه الروابط تنتج عن تهجين المدارات الذرية للذرة المركزية A. وكما سبق أن رأينا فإن مجموعة التماثل لجزيء ما $A(B,C,..)_n$، يحددها طريقة توزيع الذرات

المرتبطة، ولما كانت الذرة A، ذرة فريدة، فإنها يجب أن تقع على جميع مستويات ومحاور التماثل الموجوده في الجزيء. وهكذا يجب أن تناقش المدارات الذرية التي تستخدم في تكوين الروابط $A\text{-}(B, C..)_n$، وأن تصنف على ضوء عمليات التماثل التي تولدها تلك المحاور والمستويات. لذلك فإن المهمة الأولى هي مناقشة تماثل تلك المدارات الذرية ومن ثم خواصها التحويلية (Transformation Properties) تحت مختلف عمليات التماثل الموجودة في مجموعة تماثل الجزيء $A\,(B,C..)_n$.

تماثل المدارات الذرية Symmetric Properties of Atomic Orbitals

المدارات الذرية (Atomic Orbitals) هي حلول لمعادلة شرويدنجر (Schroedinger). لأبسط ذرة، ذرة الهيدروجين:

$$\nabla^2\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}\ (E - V)\ \Psi\ =\ 0$$

حيث E هي الطاقة الكلية

و V طاقة الوضع، أو الكمون (Potential Energy)

$$\hbar\ =\ h/2\pi$$

و m كتلة الألكترون

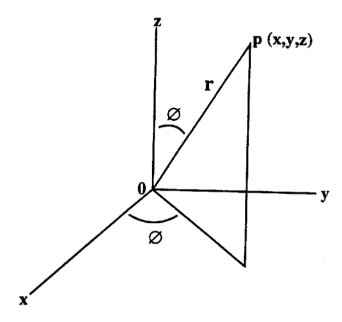
و $\nabla\ \frac{\hbar^2}{2m}-$ معامل الطاقة الحركية (Kinetic energy operator)

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

و Ψ دالة الموجة (Wave Function)

في هذه المعادلة استخدمت الإحداثيات الكارتيزية، x وy وz. لكن دوال الموجة تأخذ أبسط صورها حينما تختار الإحداثيات القطبية (Polar

Coordinates). الشكل التالي (شكل ٣ - ١) يبين العلاقة بين تلك الإحداثيات والإحداثيات الكارتيزية.



شكل ٣ - ١. العلاقة بين الاحداثي الكارتيزي والقطبي

النقطة P التي إحداثياتها (z, y, x) في النظام الكارتيزي، مثبتة بالمسافة r، المسافة القطرية (Radial distance)، أي OP من نقطة الأصل في النظام الإحداثي، وθ الزاوية بين المحور z والخط OP، والزاوية ϕ بين المحور x ومسقط OP على المستوى (xy).

العلاقة بين عناصر r على المحاور الثلاثة في النظام الكارتيزي والنظام القطبي تكون كما يلي:

$$x = r \sin\theta \cos\phi$$

$$y = r \sin\theta \sin\phi$$

$$z = r \cos\theta$$

ذرة الهيدروجين تملك ألكترونا واحدا، ونواتها التي تحتوي برتوناً موجباً واحداً تجذب الالكترون إليها. طاقة الوضع لهذا النظام هي:

$$V = -e^2/r$$

وتصبح دالة الموجة التي تصف هذا الالكترون كما يلي،

$$\Psi(r,\theta,\phi) = R(r) . \Theta (\theta) . \Phi(\phi)$$

أي أنها أصبحت تعتمد على المتغيرات الثلاثة، r، θ، ϕ في النظام القطبي، بعد أن كانت متغيراتها هي x، y، z في النظام الكارتيزي.
وهكذا تصبح معادلة شرويدنجر لذرة الهيدروجين كما يلي:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}R\Theta\phi\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}R\Theta\phi + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}R\Theta\phi$$

$$+ \frac{2m}{h^2}[E-V]R\Theta\phi = 0$$

لن نسترسل في حل معادلة شرودنجر، حيث يفترض أن يلم القارىء تماماً بحلول تلك المعادلة، وفي كل الأحوال فإن حل تلك المعادلة يوجد في كثير من المراجع في الكيمياء الفيزيائية وغير العضوية، ولمن يشاء أن يرجع إليها. دوال الموجة لذرة الهيدروجين معروفة بدقة، وهي جميعاً عبارة عن حاصل دالتين: الدالة الأولى أو ما يعرف بالدالة القطرية (Radial Function)، R(n,r)، وهي تعتمد على العدد الكمي الأساسي n والإحداثي القطري أو المسافة القطرية r. أما الدالة الثانية فهي ما يعرف بالدالة الزاويّة، أو الجزء الزاوي [A (θ , ϕ)] Polar Function, or Polar Part، من الدالة الكلية، وهي مستقلة تماماً عن كل من n وr، ولكنها تعتمد فقط على الزاويتين θ , ϕ. هاتان الدالتان، يفترض أنهما مُعَدَّلتان (Normalized)، أي:

$$\int_0^{\infty} [R(n,r)]^2\, r^2\, dr = 1$$

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} [A(\theta, \phi)]^2 \sin\theta\, d\theta\, d\phi = 1$$

كما أن حاصلهما، أو الدالة الكاملة للموجة، هي الأخرى معدلّة بالنسبة للوحدة (Unity). الجدول التالي يدون بعض هذه الدوال.

جدول يبين بعض الدوال الزاويّة لبعض المدارات.

Orbital	Function
s	$1/2\pi$
p_x	$[(\sqrt{3/\pi})/2] \sin\theta \cos\phi$
p_y	$[(\sqrt{3/\pi})/2] \sin\theta \sin\phi$
p_z	$[(\sqrt{3/\pi})/2] \cos\theta$
d_{z^2}	$[(\sqrt{5/\pi})/4]\ (3\cos^2\theta - 1)$
d_{xz}	$[(\sqrt{15/\pi})/2] \sin\theta \cos\theta \cos\phi$
d_{yz}	$[(\sqrt{15/\pi})/2] \sin\theta \cos\theta \sin\phi$
$d_{x^2-y^2}$	$[(\sqrt{15/\pi})/4] \sin^2\theta \cos 2\phi$
d_{xy}	$[(\sqrt{15/\pi})/4] \sin^2\theta \sin\phi$

بالطبع ليس هناك عملية تماثل تؤثر على قيمة n أو بعد المدار عن النواة، أي r، ومن ثم فلا توجد عملية تماثل تؤثر على الدالة القطرية [R(n,r)]. لذلك لم تدرج هذه الدالة في الجدول السابق. ولهذا السبب أيضا لن نأخذ تلك الدالة في اعتبارنا. لكن عمليات التماثل تؤثر على كل من الزاويتين θ و ϕ، أي على الدالة الزاويّة $[A(\theta , \phi]$، وبالتالي فإنها ستؤخذ في الاعتبار بتفصيل أكبر.

يلاحظ أن الدالة الزاوية $[A(\theta , \phi]$ لا تعتمد على n، وبالتالي فإن دوال جميع مدارات s، وجميع مدارات p، وجميع مدارات d وهكذا، أي

دوال جميع المدارات التي من نفس النوع تكون هي ذاتها بصرف النظر عن العدد الكمي الأساسي للمدار المطلوب.

بإعادة النظر في الجدول السابق، يمكننا كتابة الداول الزاويّة، أو الجزء الزاوي من الدالة الكاملة، للمدارات p، كما يلي:

$$p_x = \text{constant} \cdot \sin\theta \ \cos\phi$$

$$p_y = \text{constant} \cdot \sin\theta \ \cos\phi$$

$$p_z = \text{constant} \cdot \cos\theta$$

بالرجوع إلى شكل ٣ - ١، نلاحظ أن الدالة المشار إليها بـ p_x، تشبه تماماً قيمة عنصر المسافة القطبية r، على الإحداثي السيني x، عند تحويله من النظام الكارتيزي إلى النظام القطبي. ومن هنا أضيف الحرف x تحت رمز المدار المقابل للدالة $\sin\theta \cos\phi$، وهكذا اطلق عليه اسم المدار p_x، وبالمثل أطلق على الدالة التي تحتوي $\sin\theta \sin\phi$ اسم المدار p_y، ونفس الشيء بالنسبة للمدار p_z.

دعنا نأخذ المدار الذي دالته الزاوية تحتوي، بعد الثابت، على

$$\sin^2\theta \sin 2\phi$$

طالما أن:

$$\sin 2\phi = 2\sin\phi\cos\theta$$

إذن:

$$\begin{aligned}\sin^2\theta \ \sin 2\phi &= 2\sin^2\theta \ \sin\phi \ \cos\theta \\ &= 2(\sin\theta \ \cos\phi)\ (\sin\theta \ \sin\phi) \\ &= 2(x/r)(y/r) \\ &= \text{constant} \cdot xy\end{aligned}$$

هذه العلاقة السابقة تعني أن الدالة $\sin^2\theta \ \sin 2\phi$ تساوي ثابتاً مضروباً في xy. ومن هنا أطلق على المدار d_{xy}، أي أضيف الحرفان x وy

تحت رمز المدار d. وبنفس الطريقة يسمى المدار الذي تحتوي دالته على $3\ \cos^2\theta\ -\ 1$. وذلك لأن:

$$3\ \cos^2\theta\ -\ 1 \quad = \ 3\cos^2\theta\ -\cos^2\ -\ \sin^2\theta$$
$$= \ 2\cos^2\theta\ -\ \sin^2\theta$$

وطالما أن:

$$(x/r)^2 \quad = \ \sin^2\theta\cdot\cos^2$$
$$(y/r)^2 \quad = \ \sin^2\theta\cdot\sin^2\phi$$

كذلك:

$$(1/r^2)(x^2-y^2) \quad = \ \sin^2\theta\ (\sin^2\phi+\cos^2\phi)$$
$$= \ \sin^2\theta$$

يمكن كتابة ما يلي:

$$3\ \cos^2-1 \quad = \ 2\ (z^2/z^2)-(1/r^2)(x^2-y^2)$$
$$\text{constant},\ (2z^2-x^2-y^2)$$

والمدار الذي تحتوي دالته الزاوية على $3\ \cos^2-1$، يجب أن يلحق بأسفله الحروف $z^2-x^2-y^2$، لكنه يكتب عادة d_z^2.

والآن دعنا نرى تأثير عمليات التماثل في مجموعة C_{3v} على المدارات $p_z \cdot p_y , p_x$. إننا في الواقع نعين تأثير عمليات التماثل على الدوال التي يطلق عليها المداران p_y , p_x. كما نلاحظ من شكل ٣-١، لا توجد عملية تماثل في تلك المجموعة تؤثر على الزاوية θ أو يمكنها تغيير قيمتها، أي أن θ_2، قيمة θ بعد إجراء عملية التماثل، ستظل مساوية للقيمة θ_1. بالتالي:

$$\sin\theta_2\ =\ \sin\theta_1$$

أما الزاوية ϕ ، فهي التي تتغير بعمليات التماثل $\sigma_v,\ C_3$. فإذا أدرنا الجزيء بزاوية قدرها $2\pi/3$، حول المحور z، نجد أن:

$$\phi_2\ =\ \phi\ +\ 2\pi/3$$

وبناء على ذلك، فإن:

$$
\begin{aligned}
\cos\phi_2 &= \cos\ (\phi_1 + 2\pi/3) \\
&= \cos\ \phi_1\ \cos 2\pi/3 - \sin\phi_1 \sin\ 2\pi/3 \\
&= -1/2 \cos\phi_1 - (\sqrt{3/2}) \sin\phi_1 \\
\sin\phi_2 &= \sin\ (\phi_1 + 2\pi/3) \\
&= \sin\ \phi_1\ \cos 2\pi/3 + \cos\phi_1 \sin\ 2\pi/3 \\
&= -1/2 \sin\phi_1 + (\sqrt{3/2}) \cos\phi_1
\end{aligned}
$$

أما عملية الانعكاس في المستوى xy فإنها ينتج عنها أن:

$$\phi_2 = -\ \phi_1$$

وبناء على ذلك فإن:

$$
\begin{aligned}
\cos\phi_2 &= \cos\phi_1 \\
\cos\phi_2 &= -\sin\phi_1
\end{aligned}
$$

هذه المعلومات يمكن استخدامها في بناء المصفوفات المطلوبة، والتي تصف عمليات التماثل، أو تأثير عمليات التماثل على الدوال المقابلة للمدارات p_x، p_y، p_z.

١ - عملية الذاتية: نحن نعرف أن عملية الذاتية، E، لن تؤثر على أي من المدارات، وبالتالي، فتأثير E على تلك الدوال أن يتركها كما هي، أي:

$$
\begin{aligned}
E(p_x) &= E(R \sin\theta_1 \cos\phi_1) = R(\sin\theta_2 \cos\phi_2) \\
&= R \sin\theta_1 \cos\phi_1 \qquad = p_x \\
E(p_y) &= E(R \sin\theta_1 \sin\theta_1) = R \sin\theta_2 \sin\phi_2 \\
&= R \sin\theta_1 \sin\phi_1 \qquad = p_y \\
E(p_z) &= E(R \cos\theta_1) \qquad = R \cos\theta_2 = R \cos\theta_1 = pz
\end{aligned}
$$

٢ - عملية التماثل C_3. ويكون تأثيرها على تلك المدارات، كما يلي:

$$C_3(p_x) = C_3(R\sin\theta_1\cos\phi_1) = R\sin\theta_2\cos\phi_2$$
$$= R(\sin\theta_1)(-1/2)(\cos\phi_1 + \sqrt{3}\sin\phi_1)$$
$$= -\frac{1}{2}R\sin\theta_1\cos\phi_1 - (\sqrt{3}/2)R\sin\theta_1\sin\phi_1$$
$$= -\frac{1}{2}Rp_x - (\sqrt{3}/2)p_y$$
$$C_3(p_z) = p_z$$

٣ - عملية التماثل σ_v، ويكون تأثيرها كما يلي:

$$\sigma_v(p_x) = \sigma_v(R\sin\theta_1\cos\phi_1) = R\sin\theta_2\cos\phi_2$$
$$= R\sin\theta_1\cos\phi_1 \qquad = p_x$$
$$\sigma_v(p_y) = \sigma_v(R\sin\theta_1\sin\theta_1) = R\sin\theta_2\sin\phi_2$$
$$= -R\sin\theta_1\sin\phi_1 \qquad = p_y$$
$$\sigma_v(p_z) = p_z$$

المصفوفات التمثيلية لعمليات السابقة، بناء على ذلك هي:

$$C_3\begin{bmatrix}p_x\\p_y\\p_z\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\frac{1}{2} & -\sqrt{3}/2 & 0\\ \sqrt{3}/2 & -\frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}p_x\\p_y\\p_z\end{bmatrix}$$

وهكذا يكون المميز لعملية التماثل C_3 هو:

$$\chi C_3 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + 1 = 0$$

المصفوف الممثل للعملية C_3، يكون كالتالي:

$$\sigma_v^{xz}\begin{bmatrix}p_x\\p_y\\p_z\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\0 & -1 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}p_x\\p_y\\p_z\end{bmatrix}$$

ويكون المميز لتلك العملية مساوياً:

$$\chi\sigma_v^{xz} = 1 + (-1) + 1 = 1$$

أما عملية الذاتية فيمثلها المصفوف:

$$E\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix}$$

والمميز لتلك العملية هو:

$$\chi E = 1 + 1 + 1 = 3$$

بتجميع هذه المميزات معا، نحصل على

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma p_x \cdot p_y, p_z$	3	0	1

وباستخدام المعادلة:

$$a_i = 1/h \sum_R g\chi_i(R)\chi(R)$$

وهي المعادلة التي تربط بين التمثيلات القابلة للاختزال والتمثيلات اللامختزلة، أو ما يسمى أنواع أو أنماط التماثل (Symmetry Species) (انظر صفحة ١٢٨)، وبالرجوع إلى جدول المميز لمجموعة التماثل C_{3v}، نجد أن التمثيل المختزل الذي حصلنا عليه يقابل أنواع التماثل E, A_1. لو أننا أخذنا فقط المدارين P_y , P_x، وعينا المميز الكلي لعمليات التماثل المختلفة في المجموعة C_{3v}، نجد أن مميز العملية E يساوي ٢، ومميز عملية التماثل C_3 يساوي – ١، أما مميز العملية σ_v فهو يساوي الصفر. أي أن التمثيل المختزل في هذه الحالة هو:

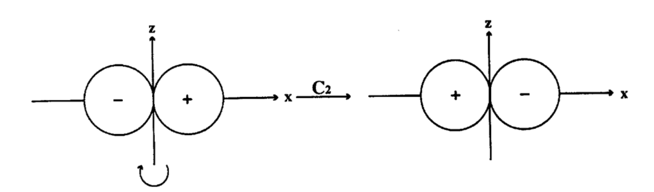
E	$2C_3$	$3\sigma_v$
2	−1	0

وبالرجوع إلى جدول المميز للمجموعة C_{3v}، نجد أن هذه المميزات هي مميزات التمثيل اللامختزل، أو نمط التماثل E. وطالما أن هذا المميز موجود مباشرة. فلا يحتاج منا إلى استخدام المعادلة السابقة. إذن المداران p_x و p_y، كزوج من المدارات، أي معاً، يتحولان تحت عمليات تماثل هذه المجموعة مثل نمط التماثلي E، بينما المدار p_z يتحول مثل النمط التماثلي A_1.

بإعادة النظر إلى جدول المميز للمجموعة C_{3v}، نلاحظ وجود الأحرف z,y,x في أقصى اليمين. الحرف z فقط مقابل نوع التماثل A_1، أما الحرفان x وy معاً موجودان مقابل نمط التماثل E. وهو نفس ما استنتجناه فيما سبق. معنى ذلك أننا لسنا بحاجة لأن نعيد الكرة في كل مجموعة تماثل، ولكن علينا أن نبحث عن الحروف الموجودة أسفل رموز المدارات المعينة، ثم نبحث عن وجودها في جدول المميز. فإذا وجدنا، على سبيل المثال، xz أو xy، يقابلان نوع التماثل E في المجموعة C_{3v}، فإن هذا يعني أن المدارين d_{xz} ,d_{xy} يسلكان تماثليا، أو يتحولان تماما مثل نمط التماثل E.

سبق أن ذكرنا أن الدالتين $\sin\theta \cos\phi$, $\sin\theta \sin\phi$ أطلق عليهما اسما المدارين p_x وp_y نتيجة لوجود كل منهما في قيمة x وy حتى يحولا من الإحداثي الكارتيزي إلى الإحداثي القطبي. ونضيف إلى ذلك الآن أن الدالتين $\sin\theta \cos\phi$, $\sin\theta \sin\phi$ لهما نفس الخواص التحويلية مثل النمط التماثلي E، كما استنتجنا قبل قليل، وبالرجوع إلى جدول المميز، تبين أن كلًّا من x، y يقابلان نفس النمط التماثلي E. ومعنى ذلك أنّ كلًّا من الدالتين $\sin\theta \cos\phi$ و $\sin\theta \sin\phi$ تتحولان بالضبط مثل كل من x وy. ولهذا السبب أيضاً فإن المدار الذي دالته الزاوية $\sin\theta \cos\phi$ يسمى p_x، والذي دالته الزاوية $\sin\theta \sin\phi$ يسمى p_y. وهكذا بقية المدارات.

لمزيد من التوضيح، دعنا نأخذ مثالا آخر، وليكن نفس المدارات p_2 وp_y وp_z. وستبدأ بالمدار p_x. والآن ما هو تأثير عملية التماثل C_2؟ إن تأثير عملية التماثل C_2، أي الدوران حول المحور z بزاوية $2\pi/2$، أي ١٨٠°، يكون كما في الشكل التالي (شكل ٣ - ٢).

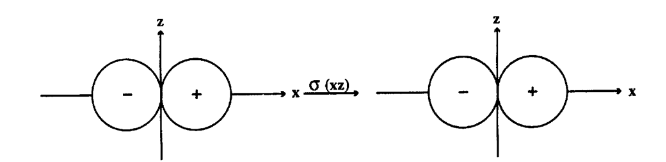


شكل ٣ - ٢. تأثير عملية التماثل C_2 على المدار p_x

من الواضح أن تأثير C_2 هو تغيير العلامة من (+) إلى (-)، أو يمكن القول إن تأثير على المدار p_x هو تحويله إلى p_x -. ومن ثم يمكن تمثيل أو وصف تأثير هذه العملية على المدار p_x بـ (- ١)، أو

$$C_2\, p_x = -p_x$$

والآن ما هو تأثير عمليات الانعكاس في مستويات التماثل على المدار p_x. دعنا نبدأ بالمستوى xz. هذا المستوى يمر خلال المدار، ومن ثم تظل

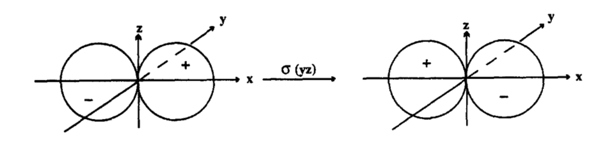


شكل ٣ - ٣. تأثير عملية التماثل σ_{xz} على المدار p_x

الإشارات كما هي بعد عمليات الانعكاس في المستوى. ومعنى ذلك أن المدار p_2 لا يتأثر بعملية التماثل σ_{xz}، ويظل كما هو كما في شكل ٣ - ٣.
ويمكن تمثيل ذلك بالعدد + ١، لأن التأثير في الواقع هو:

$$\sigma_{(xz)}\ p_x = 1p_x$$

الانعكاس في المستوى (yz) يكون كما يلي:



شكل ٣ - ٤. تأثير الانعكاس في المستوى (yz) على المدار p_x

أو:

$$\sigma_{(yz)}\ p_x = -p_x$$

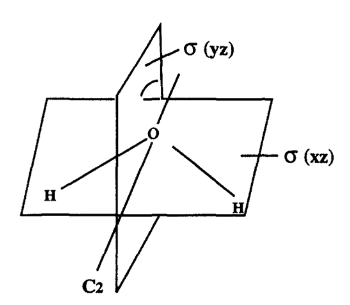
وبالتالي يمثل σ_{yz} بـ - ١.

ولكن ماذا عن تأثير عملية الذاتية E؟ إن تأثيرها بالتأكيد أن يظل المدار p_x كما هو، أي أن العملية E تمثل بالعدد + ١.

هذه العمليات الأربع، كما نذكر تكوّن المجموعة C_{2v}، ومن ثم يمكننا كتابة ذلك كما يلي:

C_{3v}	E	C_2	$\sigma_{(xz)}$	σ_{yz}	
	1	−1	1	−1	x

لاحظ أننا كتبنا حرف x مقابل الأعداد التي توصلنا إليها من إجراء عمليات التماثل المختلفة على المدار p_x. ومعنى ذلك أن هذا المدار يسلك السلوك المبين بالأعداد. ومعنى ذلك أيضا أن المدار p_x غير متماثل بالنسبة إلى C_2. والسؤال الآن، هل هذه الأعداد التي وضعناها مقابل كل عملية، تمثل حقاً عمليات التماثل في المجموعة C_{2v}؟ إذا كانت حقاً كذلك فإنها يجب أن تمثل أية تجمعات من تلك العمليات. فإذا استخدمنا جزيء الماء H_2O، الذي يتبع مجموعة التماثل C_{2v}، لنعين حاصل العمليتين C_2 و σ_{xz}، كما في الشكل التالي (٣-٥).



شكل ٣ - ٥.مستويات ومحور تماثل جزيء الماء (H_2O)

نجد أن الحاصل هو:

$$C_2\sigma_{(xz)} = (xz)\, C_2 = \sigma_{(yz)}$$

فإذا استخدمنا الأعداد التي في الجدول السابق نجد أن النتيجة واحدة في الحالتين:

$$-1 \times 1 = -1$$

$$C_2\, \sigma_{(xz)} = \sigma_{(yz)}$$

إذن هذه الأعداد هي تمثيلات حقيقية لعمليات التماثل للمجموعة C_{2v}، ويمكن أن نكتب التمثيل B_1 مقابل تلك الأعداد لأن المدار p_x غير متماثل بالنسبة إلى C_2.

وإذا تناولنا تأثير عمليات التماثل الأربع السابقة على المدار p_y، نجد مايلي:

العملية E تترك p_y كما هو، أي $E,p_x = p_y$، ويمثل E العدد ١.

عملية التماثل C_2، تحوله إلى $-p_y$، أي $C_2 p_y = -1 p_y$، تمثل C_2 بالعدد -١.

عملية التماثل σ_{xz} تحوله إلى $-p_y$، أي $\sigma_{(xz)} p_y = -p_y$، وتمثل σ_{xz} بالعدد -١.

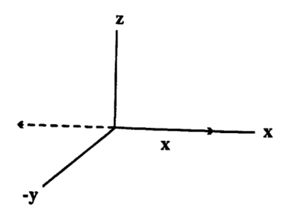
عملية التماثل σ_{yz} تحوله إلى p_y، أي $\sigma_{(yz)} p_y = p_y$، وتمثل σ_{yz} بالعدد ١.

على القارىء أن يبحث عن تأثير تلك العمليات على المدار p_z.

يمكن كتابة ذلك كما يلي:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_{(xz)}$	$\sigma_{(yz)}$	
A_1	1	1	1	1	z
B_1	1	−1	1	−1	x
B_2	1	−1	−1	1	y

دعنا نكرر المحاولة مرة أخرى، بتطبيق عمليات التماثل التي في مجموعة التماثل C_{2v}، ونرى تأثيرها على متجه أحادي (Unit Vector) X،



شكل ٣ - ٦. تأثير C_2 على السهم يعطي السهم المنقط

بطول المحور x، في النظام الكارتيزي z, y, x، آخذين في الاعتبار أن المحور الرئيسي هو المحور z، كما في شكل ٣ - ٦.

جميع عناصر هذا المتجه في الاتجاهين z,y تساوي الصفر، تحت جميع عمليات تماثل هذه المجموعة، ومن ثم فإن X يتحول مستقلا تماماً عن كل من Y، Z. إن تأثير عملية E، الذاتية، هو ترك الإحداثيات كما هي، ويدل على ذلك بالمعامل أو العدد + ١ . أما عملية التماثل C_2 فإنها تغير اتجاه المتجه إلى x-، ويمثل تأثير هذه العملية بالعدد - ١. عمليات التماثل σ_{xz} و σ_{xy} يوصف تأثيرهما بالعددين + ١ و-١ على التوالي. وتكون الأعداد التي تمثل عمليات التماثل المختلفة لهذه المجموعة، هي نفس الأعداد التي استنتجناها سابقاً باستخدام المدار p_x وهي ١ و - ١ و١ و-١. لو أعدنا ما قمنا به مع المتجه X، يمكن تعيين الأعداد التي تمثل كلًا من المتجه Y والمتجه Z الواقعين على المحورين y، z. وسنجد أنها الأعداد ذاتها التي حصلنا عليها من تطبيق عمليات تماثل المجموعة C_{2v} على المدارين p_y و p_z كما في الجدول السابق،

وهكذا باستخدام الأعداد أمكن تمثيل أو وصف تأثير عمليات التماثل المختلفة في المجموعة C_{2v} على كل من المدارات p_x، p_y، p_z وكذلك على المتجهات X وY وZ.

إذا رجعنا الآن إلى جدول المميز للمجموعة C_{2v}. نعيده هنا لمزيد من التوضيح، نلاحظ أن الأعداد التي في الجدول السابق، هي نفس الأعداد، المميز، في جدول المميز، كما نلاحظ أن الأحرف x، y، z موجودة مقابل التمثيلات اللامختزلة، أو أنماط التماثل B_1 وA_2 وB_1 على التوالي، . وهو

نفس ما توصلنا إليه بإجراء عمليات التماثل لهذه المجموعة على مدارات p الثلاث.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma_v^{(yz)}$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y , R_x	yz

جدول المميز للمجموعة C_{2v}

إذن فالأعداد التي توصلنا إليها لم تكن فقط تمثيلات حقيقية، ولكنها كذلك مميزات لعمليات التماثل. ولأن المدار p_x والمتجه X، والذي كتبنا بدلاً منهما في الجدول حرف x، يتأثران بنفس الطريقة التي يتأثر بها نمط التماثل المقابل، فإنه يقال إن p_x، وجميع ما له نفس صفات التماثل مثل x، يتبع نمط أو نوع التماثلي B_1، وهكذا، وبالتالي يكون لها جميعاً نفس الخواص التحويلية.

٣ - ٢ مدارات سيجما (σ) المهجنة Hybrid Sigma Orbitals

في المركبات التي من نوع AB_n، تستخدم الذرة المركزية A عدداً يساوي n من مداراتها الذرية. هذه المدارات يتم تهجينها وتتخذ اتجاهات محددة بحسب نوع التركيب الهندسي للمركب، أو مجموعة التماثل. والمطلوب معرفته هو تلك المدارات الذرية التي تساهم في تكوين المدارات المهجنة في الجزيء. ولكي نعرف ذلك يجب:

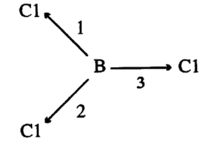
أولاً، أن نعين التمثيل المختزل الذي يتكون من خلال تلك الزمرة من الروابط الكيميائية (المدارات الذرية للذرة المركزية) المتكافئة.

ثانياً، هذا التمثيل القابل للاختزال يتم تحليله إلى التمثيلات التي لا تختزل (أو أنماط أو أنواع التماثل) التي يتكون منها أو يتبعها.

ثالثاً، معرفة المدارات الذرية التي لها نفس الصفات التحويلية للتمثيلات التي لا تختزل، من جداول المميز للمجموعة التي يتبعها الجزيء.

رابعاً، من بين تلك المدارات الذرية التي حصلنا عليها تختار أنسب المدارات التي تساهم في تكوين المدارات المهجنة. وقد سبق أن لاحظنا أن تماثل المدار الذري لا يعتمد على العدد الكمي الأساسي n، وبالتالي فإن المدارات الذرية التي تختار يجب أن تعتمد على العدد الذري للذرة المركزية.

والحقيقة أن أحسن طريقة لشرح هذا الموضوع هو الذهاب مباشرة إلى مثال توضيحي واستخدامه للقيام بالخطوات السابقة، ولنأخذ مثلا جزيء BCl_3، المثلث المستوى. هذا الجزيء يتبع مجموعة التماثل D_{3h}. وحتى يتكون الجزيء فإن الذرة المركزية B، تستخدم ثلاثة من مداراتها (التي نريد معرفتها) لتكوين ثلاثة مدارات مهجنة تتجه إلى زوايا المثلث الثلاث. هذه الزمرة من المدارات الثلاثة ستكون القاعدة للتمثيل القابل للاختزال لمجموعة التماثل D_{3h} لجزيء ثلاثي كلوريد البورون BCl_3، يرسم المدار المهجن متجه (سهم) يشير إلى الاتجاه المناسب، وترقم هذه الأسهم، كما في الشكل التالي ٣-٧.



شكل ٣ - ٧ زمرة من ثلاثة متجهات تمثل ثلاثة مدارات مهجنة في جزيء BCl_3

هذه المتجهات الثلاثة تستخدم قاعدة لاستنتاج التمثيل القابل للاختزال للمجموعة D_{3h}.

يجب علينا الآن معرفة عمليات التماثل للمجموعة D_{3h}. ويتم ذلك بإلقاء نظرة سريعة لجدول المميز لهذه المجموعة، لنجد أن عمليات التماثل هي:

$$E\ 2C_3\ 3C_2\ \sigma_h\ 2S_3\ 3\sigma_v$$

الخطوة التي تلي ذلك، هي تعيين المميزات للتمثيل القابل للاختزال، والذي تشكل تلك المتجهات قاعدته. وطالما أننا مهتمون فقط بالتمثيل القابل للاختزال، يصبح المطلوب فقط هو تكوين مصفوف تمثيلي لعضو واحد من كل وحدة. (Class). وللتذكرة فإن المميز χ (مجموع العناصر القطرية للمصفوف) للمصفوفات التمثيلية التي تتبع نفس الوحدة تكون متساوية. هذه المصفوفات التمثيلية لعمليات التماثل، نعينها بتطبيق عملية التماثل المحددة على الشكل (المتجهات) السابق، كما يلي:

بتطبيق عملية الذاتية E، فإن الأسهم تظل كما هي، والمصفوف الذي يعبر عن ذلك هو:

$$E\begin{bmatrix}1\\2\\3\end{bmatrix}\quad\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1\\2\\3\end{bmatrix}$$

ويكون المميز χ لعملية الذاتية مساوياً ٣، $\chi E = 3$.

وبالمثل بالنسبة لبقية العمليات:

العملية C_3.

$$C_3\begin{bmatrix}1\\2\\3\end{bmatrix}\quad\begin{bmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}2\\3\\1\end{bmatrix}$$

المميز = صفر ٠ $\quad \chi C_3 = 0$

العملية C_2، المار عبر Cl_1.

$$C_2 \begin{bmatrix}1\\2\\3\end{bmatrix} \begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\0 & 0 & 1\\0 & 1 & 0\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}1\\3\\2\end{bmatrix}$$

المميز = ١. $\chi C_2 = 1$

عملية التماثل σ_h،

$$\sigma_h \begin{bmatrix}1\\2\\3\end{bmatrix} \begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\0 & 1 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}1\\2\\3\end{bmatrix}$$

المميز = ٣. $\chi\sigma_h = 3$

عملية التماثل S_3،

$$S_3 \begin{bmatrix}1\\2\\3\end{bmatrix} \begin{bmatrix}0 & 0 & 1\\1 & 0 & 0\\0 & 1 & 0\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}3\\1\\2\end{bmatrix}$$

المميز = صفر. $\chi C_3 = 0$

عملية التماثل σ_v،

$$\sigma_v \begin{bmatrix}1\\2\\3\end{bmatrix} \begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\0 & 0 & 1\\0 & 1 & 0\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}1\\3\\2\end{bmatrix}$$

المميز = ١. $\chi\sigma_v = 1$

بتجميع هذه المميزات نحصل على التمثيل القابل للاختزال، كما يلي:

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma\sigma$	3	0	1	3	0	1

الخطوة التي تلي ذلك هي معرفة التمثيلات التي لا تختزل التي يتكون منها التمثيل القابل للاختزال. ، ويتم ذلك بالرجوع إلى جدول المميز للمجموعة D_{3h}، واستخدام المعادلة (صفحة ٨٨):

$$a_i = 1/h \sum_R g\chi_i(R)\chi(R)$$

نجد أن:

$$\Gamma\sigma = A_1' + E'$$

الخطوة التالية هي معرفة المدارات الذرية التي لعلها تتبع، أو التي لها نفس الخواص التحويلية لكل من نوعي التماثل A_1' , E'. بالرجوع إلى جدول المميز نلاحظ في أقصى اليمين كلًا من z^2 و x^2+y^2، مقابل نمط التماثل A_1' وهذا يدل على المدارات s , $d_z{}^2$. أما مقابل نمط التماثل E'، نجد x وy معا، و $(x^2-y^2$, xy) معا، أيضا. المدارات التي تحمل هذه الحروف هي p_x و p_y و d_{xy} و $d_{x^2-y^2}$ على التوالي. وهذه هي المدارات الذرية المحتملة التي يمكن أن تساهم في تكوين ثلاثة روابط مهجنة لذرة البورون في الجزيء المثلثى BCl_3.

هذه المدارات تكون فيما بينها الثلاثيات التالية:

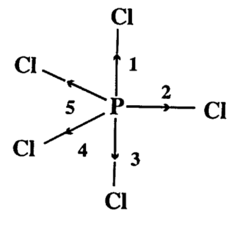
١-	s, p_x, p_y	sp^2
٢-	$s, d_{xy}, d_{x^2-y^2}$	sd^2
٣-	d_{z^2}, p_x, p_y	dp^2
٤-	$d_{z^2} . d_{xy} , d_{x^2-y^2}$	d^3

هذه هي التجمعات الأربعة الممكنة. والسؤال الآن أي هذه التجمعات الثلاثية يمكنه تكوين الروابط الثلاث المهجنة، في حالة جزيء BCl_3؟ إن الإجابة على هذا السؤال لا يمكن أن تستنتج من التماثل، ولكنها ترتبط بالتشكيل الألكتروني للذرة المركزية وطاقة المدارات. ففي ذرة

البورون، تكون المدارات المتاحة هي 2s و2p. أما أقرب مدارات من نوع d فهي المدارات الذرية 3d. فرق الطاقة بين المدارات 2s و2p والمدارات 3d، كبير جداً لدرجة تسمح لنا أن نقول بثقة كبيرة إن المدارات 3d، في هذه الحالة (ذرة البورون) لن تشترك بالمرة في تكوين الروابط المهجنة. وبالتالي تكون زمرة المدارات الذرية لذرة البورون والتي تساهم في تكوين الروابط المهجنة الثلاثة هي المدارات s, p_x, p_y، ومن ثم يطلق على التهجين نوع تهجين sp^2.

لمزيد من الإيضاح، دعنا نأخذ مثالاً آخر وليكن جزيء PCl_5 المثلثى ثنائي الهرم (Trigonal bipyramid). وهذا الجزيء يتبع مجموعة التماثل (D_{3h})، ايضاً مثل الجزيء السابق، ولكن في هذه الحالة المطلوب هو معرفة المدارات الذرية الخمسة التي تساهم في التهجين لذرة الفسفور المركزية، مكونة خمسة مدارات مهجنة. نرسم هذه المدارات المهجنة متجهات، أو أسهماً على الروابط تشير إلى ذرات الكلور الخمس بحسب الترتيب الهندسي لتلك الذرات، كما في شكل ٣ - ٨.

لاحظ أننا رقمنا تلك الأسهم من ١ إلى ٥. قبل أن نبدأ الخطوة الأولى في تعيين المدارات الذرية التي تساهم في التهجين، لنرجع إلى المميزات التي استنتجناها من المصفوفات المختلفة في المثال السابق، جزيء



شكل ٣ - ٨. متجهات تمثل الروابط σ للجزيء PCl_5

BCl_3. يلاحظ أن المميز يساوي عدد الأسهم (أو المتجهات) التي لم تتغير أو لم يحدث لها أي إزاحة. علينا إذن أن نستخدم هذه النتيجة قاعدة عامة نصها.

«المميز يساوي عدد المتجهات التي لم يحدث لها إزاحة بعملية التماثل».

والآن:

المميز لعملية التماثل E = ٥، $(\chi E = 5)$ خمسة متجهات لم تتغير.

المميز لعملية التماثل C_3 = ٢ $(\chi C_3 = 2)$، متجهان فقط لم يتغيرا.

المميز لعملية التماثل C_2 = ١ $(\chi C_2 = 1)$، متجه واحد فقط لم يزح عن مكانه.

المميز لعملية التماثل σ_h = ٣ $(\chi \sigma_h = 3)$، ثلاثة متجهات لم تغير.

المميز لعملية التماثل S_3 = صفر $(\chi S_3 = 0)$، جميع المتجهات أزيحت.

المميز لعملية التماثل σ_v = ٣ $(\chi \sigma_v = 3)$، ثلاثة متجهات لم تتغير أماكنها.

بناء على ذلك يكون التمثيل القابل للاختزال هو:

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma\sigma$	5	2	1	3	0	3

بالرجوع إلى جدول المميز لهذه المجموعة، نجد أن:

$$\Gamma\sigma = 2A_1' + A_2'' + E'$$

كما أن المدارات الذرية التي تتبع هذه الأنماط التماثلية هي:

A_1'	A_2''	E'
s	p_z	(p_x, p_y)
d_{z^2}		$(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$

إن علينا أن نختار مدارين من النمط التماثلي A'_1، ومداراً يتبع النمط التماثلي A''_2، ومدارين يتبعان النمط E'. من الواضح أيضا أن المدار s قد يكون ns أو $(n+1)$ s، ونفس الشيء بالنسبة للمدار d_{z^2}. إن هذا بالطبع يزيد من فرص الاختيار، ولكنه في ذات الوقت يزيد من صعوبة ذلك الاختيار. على أية حال، التجمعات الممكنة والمتساوية تماثلياً هي:

١ - أ - $s , d_{z^2} , p_z , p_x , p_y$

ب - $s , d_{z^2} , p_z , d_{xy} , d_{x^2-y^2}$

٢ - أ - $ns , (n+1)s , p_z , p_x , p_y$

ب - $ns , (n+1)s , p_z , d_{xy} , d_{x^2-y^2}$

٣ - أ - $nd_{z^2} , (n+1)d_{z^2} , p_z , p_x , p_y$

ب - $nd_{z^2} , (n+1)d_{z^2} , d_{xy} , d_{x^2-y^2}$

لاحظ أننا في التجميعات الممكنة السابقة، نستطيع اختيار مدارين من نوع A'_1 ولكن لهما أعداد كمية أساسية مختلفة، ونفس الشيء وبالنسبة للمدار d_{z^2}، وذلك لأن التمثيل المختزل يحتوي $2A'_1$، أي، أيُّ مدارين يتبعان هذا النمط. أما بالنسبة للمدارات التي تتبع نمط التماثل E'، فلا بد أن يكون المداران معا لأنهما يمثلان زوجاً واحداً، وذلك لأن النمط E'، ثنائي التحلل.

لأسباب تعود إلى الطاقة وحدها، ليس من المناسب اختيار التجمعات (٢) أو (٣) على الرغم من أنها متساوية مع التجميعات الأخرى من ناحية التماثل، والاختيار الذي يبدو مناسبا هو ٣ - أ، أو dsp^3.

المثال الثالث هو جزيء CCl_4 ذو التركيب التتراهيدرالي، الذي يتبع مجموعة التماثل T_d. المطلوب معرفة المدارات الذرية لذرة الكربون المركزية، التي يمكنها أن تكون أربعة روابط مهجنة مع ذرات الكلور الأربع في تركيب تتراهيدرالي، كما فعلنا في المثال السابق، يكون لدينا أربعة متجهات تشير إلى ذرات الكلور، كما في شكل ٣ - ٩.

Cl
1
C
4 2
Cl 3 Cl
Cl

شكل ٣ - ٩

بإجراء عمليات التماثل الموجودة في المجموعة T_d على الجزيء، واستخدام القاعدة السابقة للحصول على المميز لكل عملية تماثل نحصل على التمثيل القابل للاختزال كما في الجدول التالي:

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_2$	$6\sigma_d$
$\Gamma\sigma'$	4	1	0	0	2

هذا التمثيل يختزل إلى:

$$\Gamma\sigma = A_1 + T_2$$

وبالرجوع إلى جدول المميز للمجموعة T_d، نجد أن:

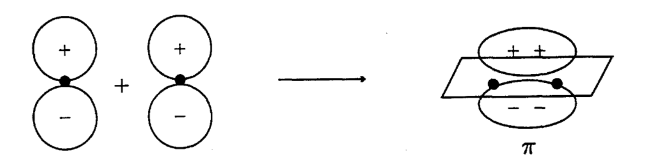
A_1 : s

T_2 : (p_x, p_y, p_z) or (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})

إذن زمرة المدارات الذرية التي تهجن، أو المدارات المهجنة قد تكون sp^3 أو sd^3، وبالطبع d^3 يعني المدارات d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} فقط، ولا يعني أي مدار d آخر. وعلى الرغم من عدم وجود فرق بين الزمرتين من ناحية التماثل، إلا أنه في حالة ذرة الكربون لا يمكن أن تساهم المدارات d في التهجين، ومن ثم يكون التهجين هو sp^3.

مدارات باي (π) المهجنة Pi (π) HYBRID ORBITALS

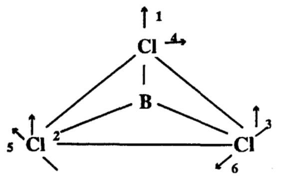
إن الروابط π يتم تكوينها عن طريق التداخل (Overlapping) بين مدارين ذريين متوازيين على ذرتين، كما يلي:



شكل ٣ - ١٠. تكوين رابطة π من مدارين (من نوع π) ذريين

نلاحظ هنا تغير الإشارة في دالة الموجة للمدار π. ومعنى ذلك أن الذرة المركزية في المركب AB_n يمكنها تكون روابط π باستخدام مدارين متعامدين من مدارات π مع كل ذرة B ترتبط بها. ومن ثم تحتاج إلى عدد 2n مدار مهجن من نوع π على الذرة المركزية. هذه المدارات الـ 2n المهجنة يجب أن تحتوي على المدارات التي تستطيع أن تتداخل مع مدارات من نوع π على كل ذرة B. وبالتالي فإن زمرة من 2n مدار مهجن على الذرة A أو 2n مدار ذريّ للذرات B، تكون هي القاعدة للحصول على التمثيل المختزل $\Gamma\pi$ لمجموعة التماثل الذي يتبعها الجزيء. يمكننا بالتالي أن نعتبر أن كل ذرة B تستخدم مدارين متعامدين يشير كل منهما إلى الاتجاه الموجب من الدالة الموجة، للمدار π الناتج. من المستحسن أن ندرس مثالا محدداً، وليكن جزيء BCl_3 الذي استخدمناه قبل ذلك في تعيين المدارات المهجنة سيجما. هذا الجزيء كما نعرف من نوع AB_3، ومجموعة

تماثله هي D_{3h}. نضع على كل ذرة B متجهين (سهمين) متعامدين، كما في شكل ٣ - ١١.



شكل ٣ - ١١. المتجهات التي تصف مدارات π على الذرات Cl في الجزيء BCl_3

نلاحظ وجود نوعين من المتجهات: النوع الأول وهو العمودي على مستوى الجزيء، ويتكون من ثلاثة أسهم. ويمكن تحويل كل منها إلى الآخر بعملية تماثل، أي أن هذا النوع يكون وحدة (Class). النوع الثاني من المتجهات يوجد في مستوى الجزيء. وهذه الأسهم يمكن تحويل كل منها إلى الآخر، وبالتالي فهي تشكل معاً زمرة أو وحدة. نلاحظ أيضاً أنه لا توجد عملية تماثل تحول أحد متجهات الزمرة الأولى إلى الثانية أو العكس. الزمرة الأولى التي خارج المستوى (Out-of plane) نعتبرها قاعدة لتمثيل قابل للاختزال $\Gamma\pi(out)$، (أي العمودية على مستوي الجزيء)، والزمرة الثانية التي في مستوى الجزيء تعتبر قاعدة لتمثيل قابل للاختزال $\Gamma\pi(in)$، وحتى نعين مميزات عمليات التماثل التي تساهم في هذين التمثيلين، نستخدم القواعد التالية:

١ ـ المتجه، أو السهم، الذي يغير موضعه يساهم في المميز بـ «صفر».

٢ - السهم الذي لا تحدث له أية إزاحة يساهم في المميز بـ + ١.

٣ - السهم الذي تنعكس إشارته بعملية التماثل يساهم في المميز بـ - ١

إنها هي نفس القواعد التي استخدمناها سابقا، أضيف إليها فقط القاعدة الأخيرة، وذلك لأنه في الحالة الراهنة فإن بعض الأسهم لا تغير مكانها، ولكنها فقط تعكس اتجاهها.

الخطوة التالية أن نجري عمليات التماثل على الجزيء. ونحسب المميز لكل عملية تماثل بحسب القواعد السابقة، لو أجرينا عمليات التماثل المختلفة التي في المجموعة D_{3h}، على جزيء BCL_3 كما في الشكل السابق، نحصل على مميزات التمثيلين القابلين للاختزال $\Gamma\pi(out)$ و $\Gamma\pi(in)$ كما في الجدول التالي:

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma\pi(out)$	3	0	−1	−3	0	1
$\Gamma\pi(in)$	3	0	−1	3	0	−1

الخطوة التالية بعد ذلك، هي تعيين التمثيلات التي لا تختزل (أنماط التماثل) التي يشتمل عليها كل من، كما فعلنا قبل ذلك، لنحصل على النتيجة التالية:

$$\Gamma\pi(out) = A_2'' + E''$$

$$\Gamma\pi(in) = A_1' + E'$$

ولكي تستطيع ذرة البورون المركزية تكوين رابطة π عمودية على مستوى الجزيء، مع كل ذرة كلور، يجب أن تستخدم ثلاثة مدارات مهجنة تتكون من (١) مدار ذرى له نفس الصفات التحويلية التي لنمط التماثل A_2'' و(٢) زوج من مدارين ذريين لهما نفس نمط التماثل E''. وبالرجوع إلى جدول المميز للمجموعة D_{3h}، نجد أن

A_2''	E''
p_z	d_{xz} , d_{yz}

معنى ذلك أن زمرة من ثلاثة مدارات مهجنة متكافئة تتكون من هذه المدارات الذرية الثلاثة، هي الزمرة الوحيدة الممكنة لتكوين مدارات π خارج المستوى. قد نجد بين المدارات التي لها الصفات التحويلية لأحد

الأنماط التماثلية، مدار s، ولكن هذا المدار لا يكوّن روابط من نوع π وبالتالي لا يؤخذ في الاعتبار.

بالنسبة لمدارات π التي في المستوى، نجد ما يلي:

A'_2	E'
none	$(p_x\ ,\ p_y)$ and $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$

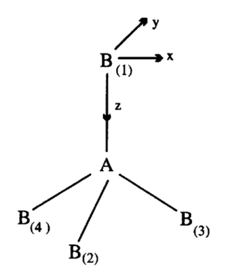
وطالما لا يوجد مدار ذري تابع للنمط A'_2، فلا يمكننا تكوين زمرة من ثلاثة روابط من نوع $(A - B) - \pi(in)$. وليس معنى ذلك أنه لا يمكن تكوين روابط $\pi(in)$، أو أن هناك فقط رابطتين π مع ذرتين فقط من ذرات الكلور، ولكن هذا معناه أن رابطتين $\pi(in)$ تساهمان بالتساوي بين الذرة المركزية وذرات الكلور الثلاث.

في حالتنا الراهنة، فإن المدارات d غير ممكنة من وجهة نظر الطاقة، في أن تساهم في تكوين روابط في ذرات الدورة الأولى من الجدول الدوري، وبالتالي فإن مدارات ذرة البورون والتي يمكنها تكوين روابط π هي المدارات p_x و p_y و p_z. ولقد ذكرنا سابقاً، إن مدارين من مدارات p الثلاثة، يشتركان مع المدار s في تكوين الروابط المهجنة σ. ومعنى ذلك وجود مدار واحد فقط من هذه المدارات الثلاثة، هو p_z، الذي يساهم في تكوين روابط π بين ذرة البورون وذرات الكلور الثلاث بالتساوي.

لنأخذ مثالا آخر من أجل مزيد من الإيضاح، وليكن جزيء AB_4 رباعي الأوجه المنتظم.

في الواقع، وكما رأينا في المثال السابق، يتم تعيين المدارات π على الذرات B، التي يمكن أن ترتبط مع المدارات المتبقية والتي لم تشترك في تكوين روابط σ، على الذرة المركزية. ومرة أخرى نستخدم نفس النظام

الإحداثي السابق بوضع سهمين متعامدين على كل ذرة من نوع B، كما في شكل ٣ - ١٢.



شكل ٣ - ١٢. المتجه x في مستوى الورقة في الجزيء التراهيدرالي AB_4

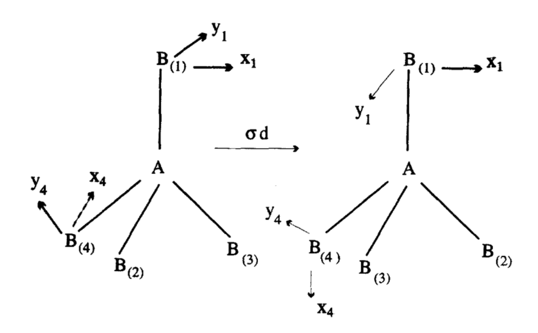
نلاحظ من الشكل أن المدار p_z قد استخدم في تكوين رابطة σ، وبالتالي يشير السهم z إلى الذرة المركزية A. مداري p الباقيين هما p_x وp_y ومن الممكن أن يساهما في تكوين روابط π. يلاحظ أيضا أن السهم x، والذي يمثل المدار p_x مرسوم في المستوى الورقة، بينما السهم لا يكون عمودياً على مستوى الورقة، إن هذه الأسهم تتلاءم تماما مع المدارات التي يمكنها تكوين روابط π، على الذرة المركزية.

المتجهات الثمانية على الذرات B تمثل ثمانية مدارات π على الذرات الأربع، نلاحظ هنا عدم وجود نوعين من مدارات π، وذلك لأن الأسهم (المتجهات) x يمكن تحويلها إلى المتجهات y، بعملية تماثلٍ ما. لذلك فالمتجهات الثمانية تكوِّن معاً زمرة واحدة.

بإجراء عمليات التماثل التي في جدول المميز للمجموعة T_d، على الجزيء AB_4، كما في الشكل السابق، نحصل على

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_2$	$6\sigma_d$
$\Gamma\pi$	8	-1	0	0	0

لاحظ أن تأثير عملية التماثل σ_d (شكل ٣ - ١٢) على سبيل المثال تؤدي إلى تغيير أماكن كل من ذرتي B_2 و B_3 وبالتالي يساهمان بالقيمة صفر في المميز:



شكل ٣ - ١٣. تأثير عملية التماثل σ_d على المتجهات في الجزيء التراهيدرالي AB_4

x_1 يتحول إلى x_1، أي لا تتأثر بعملية التماثل، وتساهم في المميز بـ + ١.

y_1 يتحول إلى $-y_1$، وبالتالي يساهم بـ - ١ في المميز.

x_4 يتحول إلى $-x_4$ ويساهم في المميز بـ - ١.

y_4 يتحول إلى y_4 ويساهم في المميز بـ + ١.

وبجمع هذه المميزات الفردية، نحصل على مميز عملية التماثل σ_d وهو يساوي صفر، كما في الجدول السابق.

التمثيل القابل للاختزال $\Gamma\pi$ يشمل أنماط التماثل التالية:

$$\Gamma\pi = E + T_1 + T_2$$

وبالرجوع إلى جدول المميز لمجموعة التماثل T_d، نجد أن المدارات s و p و d تتبع التمثيلات اللامختزلة والتي يحتويها $\Gamma\pi$، كما يلي:

E : $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$

T_1 : none

T_2 : (p_x, p_y, p_z) and (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})

مرة أخرى نلاحظ عدم وجود مدارات ذرية على الذرة المركزية A. تتبع نمط التماثل T_2. وهكذا نستنتج أن خمسة مدارات π فقط، من الثمانية، هي التي يمكن للذرة A تكوينها.

إذا رجعنا إلى المثال الثالث في المدارات المهجنة (صفحة ١٥٩) نجد أن الجزيء CCl_4 أو أي جزيء AB_4 تتراهيدرالي، يستخدم نفس المدارات التي تتبع نمط التماثل T_2، لتكوين المدارات σ أيضا. وهكذا فنحن أمام حالة يشترك فيها نفس الزمرة (p_x وp_y وp_z) و(d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) في تكوين مدارات من نوع π وكذلك من نوع σ، لنفس الذرة المركزية. في العادة إذا كان هناك مدار واحد أو حتى زمرة واحد من المدارات الذرية تشترك في نوعي المدارات المهجنة، تكون الأولوية لتكوين المدارات سيجما، لكن في الحالة الراهنة نلاحظ أن كلًا من π وσ يحتاج إلى نفس الزمرتين اللتين تتبعان النمط T_2. وقد يكون ممكنا طالما كان لدينا زمرتان، كل منهما من ثلاثة مدارات، أن تساهم إحداهما في تكوين نوع التهجين σ والأخرى في تكوين النوع الآخر π. لكن ذلك يكون غير ممكن على الأسس التماثلية وحدها، حيث لا يمكن أن يقال أن هذه الزمرة بذاتها تساهم في تكوين σ بينما الزمرة الأخرى تساهم في تكوين π، مثلا. إن الزمرتين تماثلياً متساويتان تماما، وكل منهما يمكنها أن تساهم في هذا النوع بنفس الدرجة التي تساهم به الزمرة الأخرى في النوع الآخر. وعلى أية حال ثمة احتمالات ثلاثة ممكنة. الاحتمال الأول أن تستخدم الذرة المركزية المدارات sp^3 نقية تماما (غير مخلوطة مع مدارات d) في تكوين مدارات σ، وبالتالي يمكنها استخدام المدارات d الخمسة في التهجين π. على الطرف الآخر، هناك احتمال أن تستخدم الذرة المركزية التهجين sd^3 لنوع σ، ومن ثم يمكنها استخدام المدارات d^2p^3 في تكوين المدارات π. الاحتمال الثالث وهو الحالة الوسط بين الحالتين السابقتين حيث تستخدم الذرة المركزية

خليطاً من المدارات sp^3 وsd^3 في مدارات σ، وهكذا تصبح المدارات π هي الأخرى خليطاً من d^5 وp^3d^2. لكن في جميع هذه الحالات فإن التماثل وحده لا يستطيع أن يرشدنا إلى أنسب هذه الاحتمالات. إن كل ما يستطيعه التماثل هو أن يحدد لنا كل الاحتمالات الممكنة.

المعالجة التحليلية للمدارات المهجنة

لقد عرفنا حتى الآن المدارات الذرية لذرة مركزية في جزيء AB_4 والتي تُهجَّن لتكوين زمرة مدارات مهجنة تأخذ اتجاهات محددة بحسب توزيع الذرات B، أو مجموعة التماثل للجزيء. كما رأينا كيف يقوم التماثل وحده بتحديد ماهية هذه المدارات الذرية وإذا ما كان هناك احتمال أو أكثر في حالة وجود أكثر من ترتيب للمدارات الذرية. لكننا عرفنا ذلك بطريقة كيفية، فقط، وليكن على سبيل المثال أن المدارات s وp_x وp_y وp_z تساهم في تكوين أربعة مدارات مهجنة متكافئة، والسؤال الذي يتبادر إلى الذهن هو: كم قيمة مساهمة كل مدار ذري، يدخل في التهجين، في المدار المهجن؟ أو بمعنى آخر ما هي الصورة الكمية أو التحليلية لهذه المدارات؟

دعنا نعود إلى جزيء AB_3 المستوى والذي يتبع مجموعة التماثل D_{3h}. كما رأينا في حالة الجزيء BCl_3 فإن المدار s والمدارين px و p_y تساهم معاً في تكوين ثلاثة مدارات مهجنة ولتكن $\sigma_3, \sigma_2, \sigma_1$ كما في الشكل التالي:

B
σ_2
σ_3 A σ_1
B B

شكل ٣ - ١٤. المدارات المهجنة في الجزيء AB_3 المستوى

كذلك فقد رأينا أن تلك المدارات تتبع نمطي التماثل A'_1 و E' والمطلوب هو معرفة مساهمة كل من هذه المدارات الذرية في تكوين المدارات المهجنة $\sigma_3, \sigma_2, \sigma_1$؟ ولكي نجيب على ذلك علينا أن نقيم ما يسمى بجدول التحويلات (Transformation Table) حيث نعين تحوُّلَ كل مدار σ تحت تأثير مختلف عمليات التماثل (كل عملية تماثل على حدة. فمثلا عمليات التماثل C_3 و C_3^2، لكل منها تأثير مختلف على المدارات σ ومن ثم يجب أن يذكر هذا التأثير بالتفصيل، كما في الجدول التالي:

D_{3h}	E	C_3	C_3^2	C'_2	C''_2	C'''_2	σ_h	S_3	S_3^2	σ'_v	σ''_v	σ'''_v
σ_1	σ_1	σ_3	σ_2	σ_1	σ_3	σ_2	σ_1	σ_3	σ_2	σ_1	σ_3	σ_2
σ_2	σ_2	σ_1	σ_3	σ_3	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_3	σ_3	σ_2	σ_1
σ_3	σ_3	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_3	σ_3	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_3

لقد سبق أن توصلنا إلى أن: $\Gamma\sigma = 3 \;\; 0 \;\; 1 \;\; 3 \;\; 0 \;\; 1$

وأن $\Gamma\sigma = A'_1 + E'$

فإذا ضربنا كل صف من جدول التحويلات في هذين التمثيلين اللذين لا يختزلان، نحصل على المدارات التماثلية (Symmetry Orbitals). هذه الخطوة تعطي ثلاثة مدارات تماثلية، أحدها A'_1 والآخران E'.

من جدول المميز للمجموعة D_{3h}، نجد أن

	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
A'_1	1	1	1	1	1	1
E'	2	−1	0	2	−1	0

بضرب هذه التمثيلات التي لا تختزل (أي المميزات المقابلة من جدول المميز) نحصل على:

بالنسبة للتمثيل A_1'،

من الصف الأول: $4(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$

من الصف الثاني: $4(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$

من الصف الثلث: $4(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$

وطالما أن مداراً تماثلياً واحداً هو A_1'،

إذن المدار التمثيلي المساوي للوحدة (Unity) أو ما يطلق عليه Normalized هو $(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)/\sqrt{3}$

بالنسبة للتمثيل E'،

من الصف الأول: $2(2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3)$

من الصف الثاني: $2(2\sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_1)$

من الصف الثالث: $2(2\sigma_3 - \sigma_2 - \sigma_1)$

هذه التعبيرات الثلاثة ليست متعامدة (Orthogonal). وحتى يحدث ذلك نختار دالة واحدة ولتكن $2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3$. ثم نأخذ ناتج الاثنين الآخرين، فلو أننا، على سبيل المثال طرحنا حاصل الضرب الثالث من الدالة الثانية حتى نتخلص من σ_1، نحصل على المدارين المتماثلين المعدلين (Normalized) وهما: $(1/\sqrt{6})(2\sigma_1 - \sigma_3 - \sigma_2)$

$$(1/\sqrt{2})(\sigma_2 - \sigma_3)$$

هذه النتائج يعبر عنها بطريقة المصفوفات كما يلي:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1' \\ \sigma_2' \\ \sigma_3' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix}$$

حيث $\sigma'_3, \sigma'_2, \sigma'_1$ هي زمرة الدوال التي لها نفس تماثل المجموعة و $\sigma_3, \sigma_2, \sigma_1$، هي المدارات المهجنة، زمرة الدوال التي لها التماثل المطلوب هي المدارات الذرية التي تحول مثل $A'_1 + E'$ أو مدارات s و $(p_x + p_y)$.
فإذا ضربنا شمالاً كلاً من جانبي المعادلة السابقة x معكوس المصفوف ٣ × ٣، نحصل على الصيغ التحليلية للمدارات المهجنة $\sigma_3, \sigma_2, \sigma_1$، على ضوء المدارات التماثلية $\sigma'_3, \sigma'_2, \sigma'_1$، كما يلي:

$$\begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma'_1 \\ \sigma'_2 \\ \sigma'_3 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix}$$

وهكذا تكون الدوال: التحليلية الثلاث هي:

$$\sigma_1 = (1/\sqrt{3})s + (2/\sqrt{6})p_x$$

$$\sigma_2 = (1/\sqrt{3})s - (1/\sqrt{6})p_x + (1/\sqrt{2})p_y$$

$$\sigma_3 = (1/\sqrt{3})s - (1/\sqrt{6})p_x - (1/\sqrt{2})p_y$$

ويمكن استخدام نفس الطريقة لأي تشكيل هندسي آخر، على الرغم من تعقيدها كلما زادت عمليات التماثل المختلفة لمجموعة التماثل التي يتبعها الجزيء.

الباب الرابع

نظرية مجال المجموعة المعطية

نظرية مجال المجموعة المعطية

LIGAND FIELD THEORY

٤-١ . المجال البلّوري ومجال المجموعة المعطية

Crystal Field and Ligand Field

بيث (Bethe)، ١٩٢٩، هو أول من بدأ مفهوم مجال المجموعة المعطية. وفي الحقيقة فقد درس تأثير الأيونات المحيطة على التوزيع الألكتروني لأحد الأيونات في نسق بلوري مثل كلوريد الصوديوم NaCl. وفي هذا النموذج افترض أن الأيونات هي مجالات كروية كاملة غير مشوهة، وأن التفاعل أو التأثير بينها يتم أو ينتج بكامله عن الجهد الألكتروستاتيكي (Electrostatic Potential) الذي ينشأ عن شحناتها، التي توجد عند مركز كل أيون، أي عند النواة. وكما هو معروف، يحاط أيون الصوديوم في بلورة كلوريد الصوديوم بستة أيونات من الكلوريد، أي بستة نقاط مشحونة، توجد عند قمم ثماني أوجه منتظم. ينشأ عن كل من هذه النقاط الست المشحونة جهداً الكتروستاتيكيا:

$$v_{(i,x,y,z)} = e/r_{(i,\, x,\, y,\, z)}$$

عند النقطة (x, y, z) حيث v_i هو الجهد الناتج عن الأيون ith من الأيونات الستة، $r_{(i,\, x,\, y,\, z)}$، هي المسافة بين الأيون المعين والنقطة (x, y, z). ويكون الجهد الناشيء عن الأيونات الستة مجتمعة، عند الأيون المركزي هو:

$$V_{(x,y,z)} = \sum_{i=1}^{6} v_{(i,x,y,z)}$$

إن حقيقة أن الاهتمام كان منصباً على الجهد الالكتروستاتيكي الذي ينشأ عند أيون ما، يمثل في الأساس جزءاً من نسق شبكي يوجد فقط في

بلورة، هو الذي أدى إلى صياغة اسم «نظرية المجال البلوري». إن الحالات الألكترونية للأيون المركزي تكون متساوية الطاقة أو متحللة (Degenerate) طالما هو حر أو في الحالة الغازية. هذه الحالات الألكترونية المتحللة، لا تلبث أن تنفصل إلى حالتين ألكترونيتين أو أكثر، تحت تأثير المجال الناشىء عن النقاط المشحونة إذا ما وضع الأيون في نسق بلوري. وقد أوضح بيث أن مدى هذا الانفصال، وعدد الحالات الألكترونية يعتمد على عدد النقاط المشحونة وكذلك على التوزيع الفراغي لها حول الأيون المركزي، أي على مجموعة التماثل التي يتبعها هذا النسق. كما أوضح كيفية تحديد الحالات الألكترونية التي تنتج في أي تشكيل ألكتروني لأي أيون يوضع في مجال بلوري ذي تماثل محدد باستخدام نظرية المجموعة.

بحسب نظرية المجال البلوري تعتبر المجموعات المعطية، إذا كنا بصدد معالجة متراكبٍ ما على أساسها، إنها نقطة سالبة الشحنة، ويمكن حساب فرق الطاقة بين مداراتٍ ما للذرة المركزية، ولتكن مدارات d على سبيل المثال، إذا علمنا المسافة بين الذرة المركزية والذرة المعطية، شحنة المجموعة المعطية (أو العزم ثنائي القطبي للمجموعة المتعادلة) والجزء القطري من دالة الموجة للمدارات المحددة أو المطلوبة.

هذا النموذج الألكتروستاتيكي في الحقيقة، غير واقعي فالألكترونات التي يفترض أن تظل في مدارات الذرة المركزية كل الوقت وبشكل كامل، نجدها في الواقع توجد بعض الوقت في مدارات خاصة بالذرات المحيطة أو بالمجموعات المعطية، والعكس صحيح أيضا، مما يؤدي إلى روابط أكثر تكافؤية (Covalent). هذا النموذج الذي يسمح بوجود روابط كيميائية لها بعض صفات التكافؤ، وليست أيونية تماماً، استخدمه فإن فليك (Van Vleck) ١٩٣٢. وهكذا فالمدارات التي ستعالج هي في الحقيقة ليست مدارات بحتة أو نقية للفلز المركزي. إن هذا التعديل لنظرية المجال

البلوري والذي يسمح بوجود روابط تكافؤية وألكتروستاتيكية بنفس القدر، بين الأيون وما يحيط به، والذي أطلق عليه «نظرية مجال المجموعة المعطية».

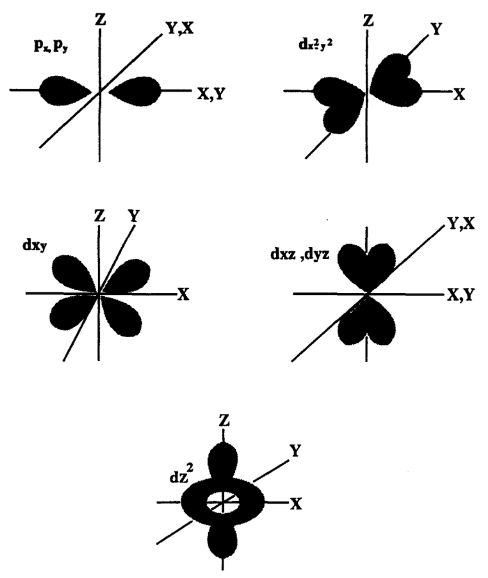
وكما هو واضح، طالما تدرس نظرية المجال البلوري أو مجال المجموعة المعطية فلا مندوحة من دراستهما على ضوء التماثل الجزيئي ونظرية المجموعة.

٤-٢. تأثير مجال المجموعة المعطية: معالجة كيفية

تعرف العناصر الانتقالية بأنها تلك التي تحتوي على مدارات d غير مشبعة، ومن ثم تكون المدارات d الخمسة هي حجر الزاوية في كيمياء العناصر الانتقالية. ولأنها كذلك، فإن تأثير المجموعات المعطية، نقصد المجال الناشيء عن المجموعات المعطية في متراكبات العناصر الانتقالية بترتيباتها الفراغية المختلفة، يصبح من الأهمية بمكان.

إذا كان لدينا متراكب اوكتاهيدرالي، أي يوجد ست مجموعات معطية عند قمم ثماني الأوجه الستة، اثنتان عند نهايتي المحاور الكارتيزية x و y و z، حيث الأصل (Origin) يوجد عند ذرة الفلز المركزية. هذه الشحنات السالبة (على الذرة المعطية للمجموعات) تطرد ألكترونات الأيون المركزي، ويزيد هذا الطرد كلما كانت الألكترونات قريبة من الشحنة السالبة. فإذا اعتبرنا أن المحور z هو المحور الذي تنسب إليه دوال الموجات التي تتواكب مع المحور z، يكون ترتيب المجموعات الست اكتاهيدراليا كما في شكل ٤ - ١.

شكل ٤-١. الترتيب الأوكتاهيدرالي المنتظم للشحنات الست

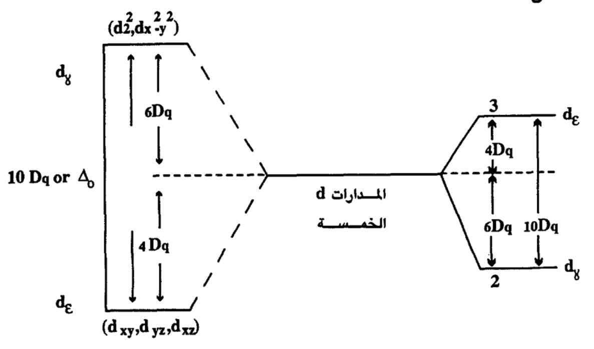


شكل ٤-٢. الجزء الزاوي للدوال بعض مدارات p و d

إن تأثر الكترونات المدارات d، بوجود المجموعات المعطية، بحسب الترتيب السابق يعتمد على موقعها من تلك الشحنات السالبة. المداران d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ يوجهان أقصى كثافتهما الألكترونية على المحور z والمحوران x وy على التوالي. أما المدارات d_{xy} و d_{yz} و d_{xz} كل منها يوجه كثافته الألكترونية في المنطقة التي بين المحاور الكارتيزية (انظر شكل ٤-٢).

بناء على ذلك، فإن الكترونات d للأيون المركزي تتحاشى التواجد في المدارين d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ وذلك لأن وجودها في هذين المدارين يتطلب طاقة عالية حتى تتغلب على قوى الطرد الناتجة عن المجموعات المعطية.

وهكذا تحاول الألكترونات أن تبتعد عن هذين المدارين كلما كان ذلك ممكناً، وتحصر نفسها في المدارات d_{xy} و d_{xz} و d_{yz}. في هذا المجال الأوكتاهيدرالي، يمكن القول إن جميع المدارات الخمسة قد تأثرت، ولكن المدارين d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ يتأثران بدرجة أكبر. معنى ذلك أن المدارات d الخمسة تنفصل إلى زمرتين، الزمرة الأولى وطاقتها أعلى، تتكون من المدارين d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ وتسمى زمرة d_γ، والزمرة الثانية وطاقتها أقل، وتتكون من المدارات الثلاثة d_{xy} و d_{yz} و d_{xz} ويرمز لها بالزمرة d_ε. مدارات كل زمرة من هاتين الزمرتين متساوية الطاقة، أي متحللة. الطاقة التي تفصل بين هاتين الزمرتين يطلق عليها رمز Δo أو $10D_q$. كما في الشكل التالي (شكل ٤-٣).

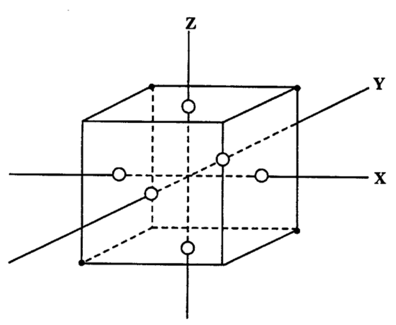


شكل ٤-٣. انفصال المدارات d في المجال الثماني الأوجه (الأوكتاهيدرالي)، والرباعي الأوجه (التتراهيدرالي)

إن الترتيب الذي يقابلنا بعد ذلك كثيراً هو الرباعيُّ الأوجه المنتظم أو التتراهيدرون. ولمعرفة كيفية تأثر المدارات d بالمجموعات المعطية الأربع، نذكر أن التتراهيدرون المنتظم يمكن الحصول عليه من المكعب كما

في الشكل التالي (٤-٤) الذي يوضح علاقة المحاور الكارتيزية، ومن ثم المدارات d بالتتراهيدرون.

إن الشكل (٤-٤) يبين أن المدارات d_δ هي التي تكون أقل تأثراً بالمجال التتراهيدرالي، وهكذا تكون الطاقات النسبية للزمرتين d_ε و d_δ عكس ما يحدث في المجال الاكتاهيدرالي المنتظم، كما في الشكل ٤-٣ السابق.



شكل ٤-٤. علاقة المحاور الكارتيزية والمدارات d بالترتيب الرباعي الأوجه (التتراهيدرالي) المنتظم

٤-٣. الذرات عديدة الألكترونات

سبق أن ذكرنا (الباب الثالث) أن دوال الموجات للألكترون المفرد لذرة الهيدروجين معروفة بدقة. هذه الدوال الموجية، والتي هي حلول لمعادلة شرودينجر، تشتمل على ثلاث دوال:

$$\Psi n, \ell, m = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

الدالة R(r) تعتمد فقط على r، وسبق أن أطلقنا عليها اسم الدالة القطرية، والدالة Θ تعتمد فقط على الزاوية θ، بينما الدالة Φ فتعتمد على

الزاوية ϕ (شكل ٣-١)، والدالتان الأخيرتان معا يسميان الجزء الزاوي من دالة الموجة. حلول هذه الدوال لذرة الهيدروجين أدى إلى ثلاثة أعداد كمية. العدد الكمي الأساسي n، وهو يحدد طبيعة الجزء القطري من دالة الموجة. العدد الكمي ℓ، ويصف العزم الزاوي للألكترون ويطلق عليه العدد الكمي المداري أو العدد الكمي العزمي المداري (Orbital momentum quantum number)، ثم العدد الكمي m. وإذا كان العدد n يأخذ كل القيم الصحيحة من ١ إلى ما لا نهاية، فإن قيم العدد ℓ يحددها أيضا العدد n حيث لكل عدد n يمكن للعدد ℓ أن يأخذ القيم 0,1,2,3.. إلى (n-1) بحسب قيمة العدد ℓ يكون رمز المدار، أو بالضبط دالة الموجة التي يطلق عليها اسم المدار كما يلي:

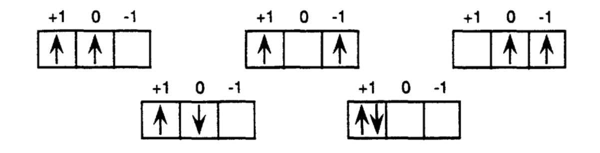
0	1	2	3	4	5	6
s	p	d	f	g	h	i...

لكل قيمة من العدد ℓ يوجد عدد من القيم للعدد الكمي m، من $+\ell$ إلى $-\ell$، أو $2(\ell+1)$ قيمة.

يبقى بعد ذلك العدد الكمي المغزلي (Spin quantum number) والذي له قيمتان فقط هما -1/2، +1/2، ($h/2\pi$). هذا العدد لا يتم الحصول عليه من معادلة شرودنجر، ولكنه نتيجة للنظرية النسبية (Complete relativistic theory). وهكذا يوجد أربعة أعداد كمية s, m, ℓ, n.

وباستخدام مبدأ باولي (Pauli Principle) الذي ينص على أنه لا يوجد ألكترونان في ذرة واحدة يكون لهما نفس الأعداد الكمية الأربعة، وجد أن المدار s لا يستوعب أكثر من ألكترونين، والمدارات p الثلاثة (p_x, p_y, p_z) ستة ألكترونات، وعشرة ألكترونات في المدارات d، إلى آخره. وبذلك تم تعيين التشكيلات الألكترونية لذرات جميع العناصر.

في كل ما ذكرناه حتى الآن لم نذكر أي شيء عن التداخل بين العزم المداري والعزم المغزلي للألكترون. في الحقيقة هناك تداخل بينهما يؤدي إلى العدد الكمي j، العزم الزاوي الكلي للألكتروني. وبالنسبة لألكترون مفرد فإن لـ j قيمتان $\ell + 1/2$ و $\ell - 1/2$. ومع ذلك فإن هذا التداخل في حالة الألكترون المفرد يعتبر دون أثر يذكر. لكن في حالة وجود أكثر من الكترون، لا يمكن إهمال التداخل بين الألكترونات أو المتجهات التي تمثل العزوم المدارية أو المغزلية، أي العدد الكمي ℓ والعدد الكمي s. وعلى سبيل المثال، التشكيل الألكتروني لذرة الكربون ($_6C$) هو $1s^2\ 2S^2\ 2p^2$. الألكترونات التي في المدارات المشبعة لن يكون لها تأثير أكثر من حجب قوى الشد أو الجذب الناتجة عن شحنة النواة الموجبة. لكن السؤال هو أين يوجد الألكترونان في المدارات p، أو في أي المدارات $p_x\ p_y\ p_z$ يكون هذان الألكترونان؟ بعض احتمالات توزيع الألكترونين على المدارات الثلاثة كما يلي: (شكل ٤-٥)



شكل ٤-٥، بعض توزيعات الالكتروني على مدارات p

بالطبع هناك احتمالات أخرى لتوزيع الألكترونين. ولذلك يكون التقريب الذي يستخدم الأعداد الكمية الأربعة لكل ألكترون، ويكتفى بالتشكيل $2p^2$، تقريباً غير واقعي، خصوصاً في غير الحالة الأرضية للذرة (Ground State).

لكل من التشكيلات السابقة وغيرها، طاقة تختلف من تشكيل لآخر. وبالتالي علينا من الآن أن نفرق بين كلمتي تشكيل (Configuration) وترم (Term) أو حالة (State).

تشكيل يعني وضع عدد ما من الألكترونات في مدارات محددة. أما ترم أو حالة فهو مستوى طاقة النظام. وعموما، التشكيل الألكتروني يؤدي إلى عدد من مستويات الطاقة ومن ثم إلى عدد من الحالات أو الترمات.

إن الأعداد الكمية التي ذكرناها آنفا لا تصلح للذرات عديدة الألكترونات، حيث يحدث تداخل بين العزوم المدارية والمغزلية. ولذا فإن هذه الذرات عديدة الألكترونات، عادة ما تكون أقرب إلى ما يسمى «ازدواج رسل سوندرز، أو ازدواج jj حيث يحدث ازدواج بين العدد الكمي للألكترونات وينتج عن ذلك الازدواج العدد الكمي الكلي J. هذا النوع الأخير من الازدواج يستعمل بالنسبة للذرات التي يكون فيها التداخل بين العدد الكمي المداري ℓ والعدد الكمي المغزلي S كبيراً. الازدواج الأول سندرسه ببعض التفصيل هنا.

٤-٤. ازدواج رسل - سوندرز (Russell-Saunders coupling)

في هذا النوع من الازدواج، المعروف أيضاً باسم ازدواج L-S، يحدث ازدواج بين العزوم الزاوية للألكترونات المفردة على اعتبار أنها متجهات لتعطي العدد الكمي J، وهو ما يعرف بـ «العزم الزاوي المداري الكلي» لجميع الكترونات التشكيل المطلوب. في ازدواج رسل-سوندرز يتبع ما يلي:

أولاً: يحدث ازدواج للعزوم الزاوية المدارية للإلكترونات المفردة لتعطي محصلة العزوم الزاوية المدارية ويرمز لها بالعدد الكمي L.

ثانياً: تزدوج العزوم المغزلية لجميع الألكترونات المنفردة وينتج عن ذلك محصلة العزوم المغزلية التي يشار إليها بالعدد الكمي S.

ثالثاً: يحدث ازوداج بين كل من L و S ليعطي قيم محصلة العزوم الزاوية الكلية التي يرمز إليها بالرمز J. J تأخذ القيم الكمية الموجبة من $|L+S|$ إلى $|L-S|$. العلامة | | تدل على أن القيمة المطلقة من $L-S$ هي التي تستخدم بصرف النظر عن الإشارة أو أن $J \geqslant 0$.

بحسب قيمة العدد الكمي L فإن الحالة أو الترم يطلق عليه الرمز

L	O	1	2	3	4	5
Symbol	S	P	D	F	G	H... الرمز

لكل حالة ذات عدد كمي S، يوجد ما يسمى بـ «التضاعفية» (Multiplicity) وهي تساوي $2S+1$. توضع التضاعفية أعلى رمز الحالة إلى الشمال. أما العدد الكمي J فيوضع لاحقة أسفل رمز الحالة أو الترم إلى اليمين. وهكذا يكون رمز الحالة أو رمز الترم (Term Symbol) كما يلي:

$$^{2S+1}L_J$$

يقال عن الحالة أو الترم إنه:

singlet doublet triplet quartet quintet sextet

S = 0	$\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	2	$2\frac{1}{2}$	حسب قيمة
2S+1 = 1	2	3	4	5	6	أو قيمة

تماماً، كما أن للعدد الكمي ℓ عدد من العناصر $2\ell+1$، يعبر عنها بالعدد m_ℓ، يكون للعدد الكمي L عدد من العناصر $2L+1$، يرمز لكل منها بالعدد الكمي M_L، أي يوجد عدد $2L+1$ عنصراً من M_L. وطالما

يوجد عدد $2L+1$ من M_L و $2S+1$، يكون التحلل (Degeneracy) للترم هو: $(2L + 1)(2S + 1)$

أي أن كل M_L تحدث $(2S+1)$ مرة، وكل قيمة من M_s تحدث عدد $(2L+1)$ مرة. وعلى سبيل المثال للترم ^3P تسعة متضاعفات.

لنأخذ على سبيل المثال، ألكترونين في المدارات d. إذن $\ell_2 = 2, \ell_1 = 2$. وبالتالي تكون قيم L هي:

$$\ell_1 + \ell_2 = 2 + 2 = 4, \ell_1 - \ell_2 = 2 - 2 = 0$$

أي أن يأخذ القيم $L = 0, 1, 2, 3, 4$

وبالتالي تكون الترمات، أو الحالات لهذا الازدواج هي:

S P D F G

والسؤال الآن أي هذه الترمات أو الحالات تكون هي الحالة المستقرة أو الأرضية (Ground State)؟ توجد بعض القواعد لتحديد رمز الترم أو الحالة المستقرة، حسب ازدواج رسل - سوندرز، هذه القواعد هي:

١ ـ نأخذ أعلى متضاعف مغزلي (أكبر قيمة لـ S). ويعني ذلك أن الألكترونات تحتل مدارات متساوية الطاقة حتى (أي مدارات منفصلة لكل ألكترون) حتى تظل متوازية المغزل كلما أمكن (وذلك تبعاً لقاعدة هند (Hund's rule).

٢ ـ نأخذ أعلى قيمة للعزم المداري الزاوي (L)، أي نملأ المدارات ذات أكبر قيمة موجبة من العدد m_ℓ أولاً.

٣ ـ نختار أعلى قيمة من J للحالة الأرضية، إذا كان تحت المدار (Subshell) يحتوي على أكثر من نصف العدد المطلوب للتشبع،

ونختار أقل قيمة لـ J إذا كان تحت المدار يحتوي أقل من نصف عدد التشبع.

دعنا نأخذ ذرة الكربون كمثال. ونكتب التوزيع الألكتروني لها على نظام العلب أو المربعات التالي:

			m_ℓ +1	0	-1
Box Diagram C:	↑↓	↑↓	↑	↑	
	1s	2s		2p	

نعين قيمة العدد الكمي L للحالة الأرضية بإضافة قيم m_ℓ لجميع الألكترونات في المدار الناقص. قيمة L لذرة الكربون هي:

$$L = (+1) + (0) = 1$$

لاحظ أننا وضعنا الألكترونات بحيث يكون الألكترون الأول في أعلى قيمة لـ m_ℓ، ثم الألكترون في المربع الذي يليه في قيمة m_ℓ وهكذا.

يعالج العدد الكمي ℓ للألكترون المفرد كمتجه، عنصره m_ℓ في اتجاه المجال.

قيمة العدد الكمي S هي مجموع الأعداد الكمية المغزلية للألكترونات المنفردة $m_S = \pm\frac{1}{2}$.

بالنسبة لذرة الكربون فإن: $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$

(تستخدم القيم المطلقة لكل من L و S).

تحت المدارات المشبعة لا تساهم بأي شيء لكل من L و S وذلك لأن مجموع m_ℓ و m_s لمدارات s و p و d المشبعة يساوي الصفر.

بالنسبة لذرة الكربون، فإن قيمة $L = 1$ تدل على أن الترم او الحالة الأرضية هي P. وطالما أن لدينا الكترونين فإن $S = 1$، والتضاعفية المغزلية تساوي $2S+1 = 2 \times 1 + 1 = 3$. هذه التضاعفية المغزلية تقابل

التحلل (عدد الحالات التي لها نفس الطاقة) لجميع التوجهات الممكنة للعزم المغزلي الكلي.

وطالما أن $S = 1$ والتضاعفية $2S + 1 = 3$، إذن يوجد ثلاثة توجهات أو اتجاهات (Orientations) للعزم المغزلي في المجال المغناطيسي: في اتجاه المجال، والعمودي عليه وفي عكس اتجاه المجال.

قيم العدد الكمي J يحددها العلاقات $|L + S| ..... |L - S|$، وبالتالي فهذه القيم هي: $L - S = 1 - 1 = 0, L + S = 1 + 1 = 2$

$$J = 0, 1, 2$$

المدار 2p يحتوي على الكترونين فقط في ذرة الكربون، وبالتالي يكون أقل من نصف مشبع. بناء على ما ذكرناه آنفا، فإن الحالة التي لها أقل قيمة للعدد الكمي J تكون هي أقل أو أخفض حالة طاقة، أو هي الحالة الأرضية.

إذن رمز الحالة الأرضية لذرة الكربون هو: $^3P_0$

المثال الثاني هو التشكيل الألكتروني d^2، الذي يوجد في أيون الفاناديوم الثلاثي V^{3+} مثلاً. الحالة الأرضية لهذا التشكيل تستنتج كما يلي:

١ - نرسم المدارات d الخمس بنظام المربعات، ونضع الألكترونين في المدارين ذواتي أعلى قيم للعدد الكمي m_ℓ على التوالي، كما يلي:

m_ℓ	+2	+1	0	-1	-2
	↑	↑			

٢ - العدد الكمي L يساوي: $L = +2 + (+1) = 3$

٣ - العدد الكمي S يساوي: $S = (+\frac{1}{2}) + (+\frac{1}{2}) = 1$

٤ - العدد الكمي J يساوي: $J = 2, 3, 4$

٥ - التضاعفية المغزلية تساوي: $2S + 1 = 2 \times 1 + 1 = 3$

إذن رمز الترم هو $^3F_2$.

لنأخذ نموذجاً آخر، وهو ذرة النتروجين N.

التشكيل الألكتروني، للمدار الأخير هو p^3.

إذا تتبعنا الخطوات السابقة نحصل على:

+1	0	-1
↑	↑	↑

العد الكمي L = 0، والعدد الكمي $S = +\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2} = 3/2$ ، أما العدد الكمي J فليس له غير قيمة واحدة وهي: J = 3/2

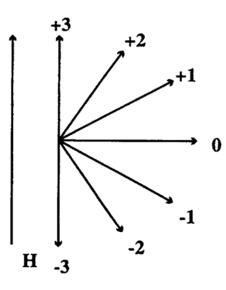
$$2S + 1 = 3/2 \times 2 + 1 = 4$$

وبالتالي يكون رمز الترم لذرة النتروجين هو: $^4S_{3/2}$

الآن وقد عرفنا الحالة الأرضية علينا أن نحدد رموز الترمات لجميع الحالات الأخرى، أو ما تسمى بالحالات المثارة.

إذا كانت قيمة العدد الكمي L أي قيمة غير الصفر، فإن هذا يعني أن الحالة الأرضية متحللة أو متضاعفة مدارياً (Orbitally degenerate). فقد لاحظنا أن رمز الحالة الأرضية لأيون الفناديوم هو $^3F_2$، وهذا يدل على أن L = 3. معنى هذا وجود سبع اتجاهات أو أوضاع كمية للعزم الزاوي المداري الكلي L في المجال المغناطيسي، والتي عناصرها هي:

$$M_L = 3, 3, 1, 0, -1, -2, -3$$



شكل ٤-٦. عناصر L = 3 في المجال المغناطيسي

وهكذا تحتوي هذه الحالة على سبعة تجمعات لقيم M_L. وحتى نعرف هذه التجمعات يجب استخدام نظام المربعات. والطريقة التالية يمكن استخدامها لتعيين الحالات المتحللة ولتحديد العدد الكلي للحالات المختلفة.

سنستخدم هذه الطريقة ونطبقها على التشكيل الالكتروني d^2 بالتفصيل، في هذه الطريقة فإن جميع الطرق الممكنة التي يمكن بها ترتيب الكترونين لهما مغزلان متوازيان في مدارات الخمسة يجب أن تكون محددة وواضحة في الرسم التخطيطي المسمى برج الحمام (Pigeon hole diagram).

ml										
-2				↑			↑		↑	↑
-1			↑			↑		↑		↑
0		↑			↑			↑	↑	
+1	↑				↑	↑	↑			
+2	↑	↑	↑	↑						
M_L	3	2	1	0	1	0	-1	-1	-2	-3
	—	—	—	—	*	*	*	—	—	—

شكل ٤-٧. مربعات توزيعات التشكيل d^2

القواعد المستخدمة لبناء مربعات توزيعات التشكيلات الالكترونية هي:

١ - يستخدم صف أفقي واحد لكل قيمة من m_ℓ.

٢ - في المربع الأول من العمود الأول يوضع الألكترون الأول على أن

يكون السهم (الذي يمثل الألكترون مشيراً إلى أعلى) أي إن المغزل إلى أعلى.

٣ ـ الألكترونات الأخرى في العمود توضع في صفوف فوق الألكترون الأول، وذلك لتحاشي التكرار في التشكيل.

٤ ـ في الأعمدة التي تلي، نضيف الألكترونات بطريقة متتالية كل في صف أعلى، وهكذا حتى ننهي جميع الاحتمالات الممكنة.

٥ ـ مبدأ باولي للاستبعاد يجب أن يتبع بدقة.

المحصلة، M_L وهي التي تساوي قيم مجموع m_ℓ توجد في الصف الأخير في الرسم التخطيطي. كما في الشكل السابق (شكل ٤-٧).

إن أعلى قيمة للعدد M_L هي 3، وهي تدل على رمز الترم F للحالة الأرضية. لكن هذا القم يدل أيضا على العدد M_L، أو الحالة الأرضية تتكون من سبعة عناصر متحللة يقابلها القيم 3- ,2- ,1- ,0 ,1 ,2 ,3. إذا طرحنا هذه الأرقام من الصف الأخير في الرسم التخطيطي، يتبقى التشكيلات التالية المقابلة للأرقام 1- ,0 ,1+ . هذه القيم الثلاث تدل على الحالة المثارة P. وهكذا يكون التداخل الألكتروني مسؤول عن فرق الطاقة بين الحالتين F و P.

لاحظ أننا في مربعات التوزيعات السابقة لم نأخذ في اعتبارنا غير الحالة التضاعفية $2S+1 = 3$، أي أن الألكترونين متوازيان في الدوران المغزلي.

بعد أن انتهينا من تعيين الحالات التي تقابل أعلى مغزل، علينا أن نعين الترمات التي تنتج حينما يكون للألكترونين دوران مغزلي متعاكس، أي إن $S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ أو $2S + 1 = 1$، أو ما يسمى بالحالة الفردية Singlet state. علينا أن نتبع نفس الخطوات السابقة ونستخدم مربعات

التوزيعات، ولكن في هذه الحالة لا بد أن يكون اتجاه الألكترونين مختلفاً، كما في الشكل التالي:

m_l															
-2					↓				↓			↓		↓	↑↓
-1				↓				↓			↓		↑↓	↑	
0			↓				↓			↑↓	↑	↑			
+1		↓				↑↓	↑	↑	↑						
+2	↑↓	↑	↑	↑	↑										
M_L	+4	+3	+2	+1	0	+2	+1	0	-1	0	-1	-2	-2	-3	-4

شكل ٤-٨. مربعات توزيعات التشكيل d^2 في حالة أقل مغزل ($2S + 1 = 1$)

كما هو واضح من الشكل السابق، فإن أعلى قيمة للعدد الكمي 4 تساوي 4 وهي تدل على أن الحالة الأحادية المثارة التي لها أقل طاقة هي الحالة ^1G، وتشتمل على تسعة عناصر أو تشكيلات يمثلها العناصر 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4 للعدد M_L. بطرح هذه القيم من القيم الموجودة في الصف الأخير من الرسم التخطيطي السابق، يتبقى الأرقام التالية 2, 1, 0, -1, -2 بالإضافة إلى رقم 0. المجموعة الأولى من قيم M_L تدل على أن الحالة الأحادية المثارة ذات الطاقة الأعلى من الحالة السابقة (^1G) هي الحالة أو الترم ^1D. أما القيمة صفر للعدد الكمي M_L فتدل على الحالة الأحادية المثارة ^1S، وهي الحالة الأعلى طاقة من الحالتين السابقتين.

التشكيل الألكتروني d^2، كما رأينا ينتج عنه الحالات التالية نتيجة لازدواج العدد الكمي المداري والعدد الكمي المغزلي لكل من الألكترونين:

$$^3F,\ ^3P,\ ^1G,\ ^1D \text{ and } ^1S$$

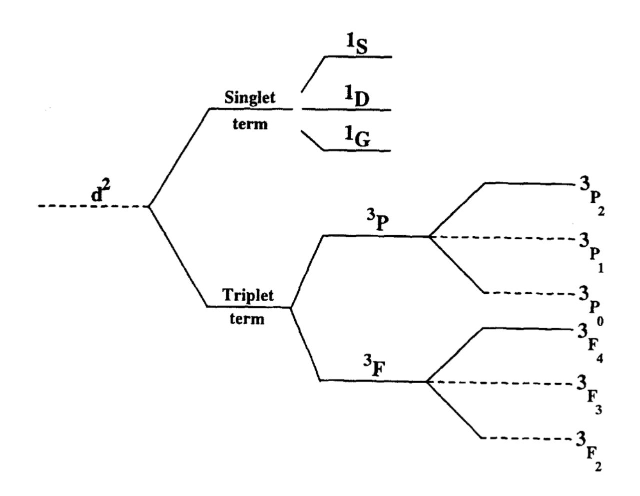
والآن بالرجوع إلى طريقة حساب العدد الكمي J لكل من الحالات السابقة، نحصل على الحالات التالية:

$$\begin{array}{ccccc} ^1S_0 & ^3P_0 & ^1D_2 & ^3F_2 & ^1G_4 \\ & ^3P_1 & & ^3F_3 & \\ & ^3P_2 & & ^3F_4 & \end{array}$$

لاحظ أننا استخدمنا ألكترونين في نفس المدارات d. أما إذا كان الألكترونان في مداريْ d مختلفين، أي nd و md، وليكن على سبيل المثال ألكترونا في 3d والثاني في المدارات 4d، فإن الحالات الناتجة تصبح كالتالي:

$$\begin{array}{ccccc} ^1S_0 & ^1P_1 & ^1D_2 & ^1F_3 & ^1G_4 \\ ^3S_1 & ^3P_O & ^3D_1 & ^3F_2 & ^3G_3 \\ & ^3P_1 & ^3D_2 & ^3F_3 & ^3G_4 \\ & ^3P_2 & ^3D_3 & ^3F_4 & ^3G_5 \end{array}$$

من الواضح أن الاضطراب الناتج عن التداخل الألكتروني يؤدي إلى انفصال مستويات الطاقة المتحللة، أو التي كانت متساوية الطاقة في حالة الأيونات الحرة، إلى عدد من الترمات، يعتمد على التشكيل الألكتروني. في حالة التشكيل d^2، تنفصل الترمات كما يلي:



شكل ٤-٩. انفصال التشكيل الألكتروني d^2 إلى ترمات، وانفصال الترمات إلى حالات

في بعض الكتب قد نجد تعبير ترم على الرمز ^3F دون ذكر قيمة العدد J، وهذه الأخيرة تسمى حالات، بينما بعض المؤلفين يعتبرون أن الأخيرة تسمى ميكروحالات (Micro state).

إن هذا الازدواج يعتبر تقريباً جيداً ومفيداً في حالة أن تكون عناصر الترم، أي الحالات التي لها نفس S و L ولكن تختلف في قيمة J، تختلف في الطاقة بكميات صغيرة إذا قورنت بالفرق بين أحد الترمات، ككل، وآخر. وهذا الازدواج يعمل بصورة جيدة بالنسبة لأيونات عناصر المتسلسلة الأولى والثانية من العناصر الانتقالية، أما المتسلسلة الثالثة فلا يعتبر تقريباً جيداً، وإن كان يمكن استخدامه نقطة بداية.

الجدول التالي يوضح الترمات التي توجد نتيجة ازدواج رسل - سوندرز لمختلف التشكيلات d^n.

جدول ٤-١. الترمات التي تتكون نتيجة ازدواج رسل - سوندرز

Configuration	Terms
d^1 d^9	^2D
d^2 d^8	^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S
d^3 d^7	^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, $2 \times {}^2D$, ^2P (^2D occurs twice)
d^4 d^6	^5D, ^3H, ^3G, $2x^3F$, ^3D, $2x^3P$, ^1I, $2x^1G$, ^1F, $2x^1D$, $2x^1S$
d^5	^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, $2x^2G$, $2x^2F$, $2x^2D$, ^2P, ^2S
d^{10}	^1S

الجدول التالي (٤-٢) يبين الحالات الأرضية للتشكيلات الألكترونية d^n.

Configur-ation	Maximum M_L and Ms (m_l = 2)	1	0	-1	-2	M_L	Ms	Ground Term
d^1	↑					2	$\frac{1}{2}$	^2D
d^2	↑	↑				3	1	^3F
d^3	↑	↑				3	$1\frac{1}{2}$	^4F
d^4	↑	↑	↑			2	2	^5D
d^5	↑	↑	↑	↑	↑	0	$2\frac{1}{2}$	^6S
d^6	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	^5D
d^7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3	$1\frac{1}{2}$	^4F
d^8	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	3	1	^3F
d^9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	2	$\frac{1}{2}$	^2D

جدول ٤-٢. الحالات الأرضية للتشكيلات الألكترونية d^n

٤-٥. انفصال مستويات طاقة ذات الكترون مفرد في المجالات البلّورية

في نظرية المجال البلوري أو مجال المجموعات المعطية، يفترض أن يوضع أيون الفلز الحر في المجال الألكتروستاتيكي الناشيء عن الترتيبات المختلفة للمجموعات المعطية. المدارات المهمة بالنسبة لنظرية المجموعة المعطية هي المدارات d الخمسة. وكما ذكرنا فإن لكل من التشكيلات الألكترونية المختلفة لأي عدد من الألكترونات في هذه المدارات يوجد عدد من الترمات أو الحالات تنتج عن الازدواج بين العزوم المغزلية والعزوم المدارية، أو ما يعرف بازدواج رسل - سوندرز. أما في حالة وجود الكترون واحد في المدارات d الخمسة، فلا يوجد غير ترم واحد وهو ^{2}D. نفس الوضع أيضا إذا وجدت تسعة ألكترونات في تلك المدارات الخمسة. هذه المدارات الخمسة تكون متحللة أو متساوية الطاقة في الأيون الحر، أي في الحالة الغازية. وجود ألكترون واحد في تلك المدارات لن يؤدي إلى حالات ألكترونية أو ترمات غير الترم ^{2}D. فإذا وجد الأيون في مجال الكتروستاتيكي ناشيء عن ترتيب ما للمجموعات المعطية حول ذلك الأيون، فإن تساوي طاقة المدارات الخمسة يزول، ويحدث انفصال بينها. مقدار هذا الانفصال يتحدد على ضوء قوة المجال البلّوري أو مجال المجموعات المعطية، بينما عدد المستويات التي تنفصل عن بعضها فيعتمد على تماثل المجال البلوري أو مجال المجموعات المعطية، أو بطريقة أخرى يعتمد على ترتيب تلك المجموعات حول الأيون المركزي، أو بطريقة ثالثة يعتمد على مجموعة تماثل النقطة لذلك المتراكب.

طالما أن وجود الكترون واحد في المدارات d الخمسة لن يؤدي إلا إلى الترم ^{2}D، فإن تأثير المجال الناشيء عن المجموعات المعطية سيؤثر على المستويات أو المدارات نفسها، وبالتالي ففي هذه الحالة، وجود الكترون واحد، نحن ندرس انفصال المدارات أو مستويات الطاقة نفسها. وطالما أن المدارات d تحظى بأهمية كبرى في نظرية المجال البلوري أو مجال المجموعة المعطية، سنبدأ بها. إن علينا أن نستخدم تلك المدارات، أو بدقة أكثر

نستخدم دوال موجات هذه المدارات، على أنها القاعدة لعمل تمثيل قابل للاختزال لمجموعة التماثل الناتجة عن ترتيب المجموعات المعطية، ومن ثم يمكن تعيين كيفية انفصال المدارات d في مجموعة النقطة تلك.

دعنا نبدأ بالترتيب الاكتاهيدرالي للمجموعات المعطية. لكي نعين التمثيل القابل للاختزال الذي تكون الدوال d الخمس قاعدته، علينا أن نعين أولا المصفوفات التي تعبر عن تأثير عمليات التماثل المختلفة في مجموعة التماثل، O_h، على الدوال الخمس. إن المميزات الناتجة عن هذه المصفوفات تكون هي مميزات التمثيل الذي نبحث عنه. وعلى الرغم من أن التماثل الكامل للترتيب الاكتاهيدرالي هو، O_h إلا أن استخدام تحت المجموعة O، وهي مجموعة دورانية بحتة (Pure Rotation Subgroup)، يكفي تماما لإعطائنا كل المعلومات المطلوبة. وذلك لأن المجموعة O_h يتم الحصول عليها من إضافة مركز تماثل (i) إلى تحت المجموعة 0., ولما كانت المدارات زوجية بالنسبة لمركز التماثل، فإن عمليات الدوران البحتة فقط هي التي تعطينا معلومات جديدة،

إن الصيغة العامة لدوال موجات المدارات d هي

$$\Psi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

دون ذكر دالة المغزل (Spin Function) التي تكون مستقلة تماما عن الدوال المدارية، ومن ثم لن تتأثر بالمرة بأيّ من عمليات التماثل، بنفس القدر الذي لن تتأثر به الدالة القطرة R(r). الدالة $\Theta(\theta)$ تعتمد فقط على الزاوية θ، ومن ثم لو أن جميع عمليات الدوران تمت حول المحور الذي تقاس اليه الزاوية θ (المحور Z كما في شكل ٤ - ١) فإن الدالة $\Theta(\theta)$ لن تتأثر هي الأخرى بأي عملية دوران حول ذلك المحور. بناء على ذلك فإن الدالة الوحيدة التي تتأثر بعمليات الدوران التماثلي هي الدالة $\Phi(\phi)$. فإذا كانت هذه الدالة تأخذ الصيغة:

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi}$$

حيث m في الحالة الراهنة (مدارات d) تأخذ القيم من $+\ell \leftarrow 0 \leftarrow -\ell$، أي لها القيم 2- ,1- ,0 ,1+ ,2+ . فإذا أدرنا هذه الدالة بزاوية قدرها α، فإن الزاوية ϕ تصبح $(\phi+\alpha)$، وبالتالي تصبح الدالة $e^{im(\phi+\alpha)}$. بالتعويض عن قيم m يمكن استنتاج الدوال الجديدة بعد عملية الدوران، كالتالي:

$$\begin{bmatrix} e^{2i\phi} \\ e^{i\phi} \\ e^{o} \\ e^{-i\phi} \\ e^{-2i\phi} \end{bmatrix} \rightarrow^{\alpha} \begin{bmatrix} e^{2i(\phi+\alpha)} \\ e^{i(\phi+\alpha)} \\ e^{o} \\ e^{-i(\phi+\alpha)} \\ e^{-2i(\phi+\alpha)} \end{bmatrix}$$

وبالبحث عن المصفوف المطلوب لهذا التحويل، وجمع العناصر القطرية نجد أن:

$$\chi(C\alpha) = \frac{\sin(\ell+\frac{1}{2})\alpha}{\sin\ \alpha/2} \qquad (\alpha \neq 0)$$

وهذه هي الصيغة المطلوبة لتعيين مميزات التمثيل الذي نبحث عنه، وطالما أن لدينا في المجموعة O عمليات الدوران C_2, C_3, C_4، يكون المميز لكل من هذه العمليات هو:

$$C_2(\alpha = 180)$$

$$\chi(C_2) = \frac{\sin(2+\frac{1}{2})180}{\sin\frac{180}{2}} = \frac{\sin(\frac{5}{2})180}{\sin\frac{\pi}{2}} = 1$$

$$\chi(C_3) = \frac{\sin(2+\frac{1}{2})120}{\sin 60} = -1$$

$$\chi(C_4) = \frac{\sin(\frac{5}{2})90}{\sin 45} = -1$$

ويكون المميز لعملية الذاتية هو:

$$XE = 2L + 1 \text{ or } (2\ell + 1) = 5$$

وهكذا نحصل على التمثيل القابل للاختزال Γd، كما يلي:

O	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(= C_4^2)$
Γd	5	−1	1	−1	1

وبالرجوع إلى جدول المميز للمجموعة O_h، واستخدام الطريقة التي سبق استعمالها للحصول على التمثيلات التي لا تختزل التي يحتويها التمثيل Γd، فإن Γd يختزل إلى $E + T_2$. ولما كانت المدارات d زوجية بالنسبة لمركز التماثل، يضاف الحرف g إلى التمثيلات التي لا تختزل أو أنواع التماثلية، ونحصل على:

$$\Gamma d = Eg + T_{2g}$$

وهكذا فإن المدارات d الخمسة التي كانت متحللة، أي لها نفس الطاقة في الأيون الحر، تتفصل في التماثل الاكتاهيدرالي O_h إلى زمرة ثلاثية التحلل (Triply Degenerate) T_{2g} وأخرى ثنائية E_g.

بتطبيق نفس طريقة المعالجة على الأنواع الأخرى من المدارات مثل s، p، f إذا احتوت الكترونا واحدا، يمكن تعيين مدى تأثر تلك المدارات بالنسبة لمجموعة التماثل O_h، كما في جدول ٤ - ٣ الذي يبين أيضاً انفصال المستويات s وp وd و f إلى آخره في عدد من مجموعات التماثل.

جدول ٤ - ٣. انفصال المدارات أو المستويات التي تحتوي على ألكترون واحد في بعض مجموعات التماثل.

	Types of levels						
point group	s	p	d	f	g	h	i
O_h	A_{1g}	T_{1u}	E_g	A_{2u}	A_{1g}	T_{2u}	A_{1g}
			T_{2g}	T_{1u}	E_g	$2T_{1u}$	A_{2g}
				T_{2u}	T_{1g}	T_{2u}	E_g
					T_{2g}		T_{1g}
							$2T_{2g}$
T_d	A_1	T_2	E	A_2	A_1	E	A_1
			T_2	T_1	E	T_1	A_2
				T_2	T_1	$2T_2$	E
					T_2		T_1
							$2T_2$
D_{4h}	A_{1g}	A_{2u}	A_{1g}	A_{2u}	$2A_{1g}$	A_{1u}	$2A_{1g}$
		E_u	B_{1g}	B_{1u}	A_{2g}	$2A_{2u}$	A_{2g}
			B_{2g}	B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	$2B_{1g}$
			E_g	2_u	B_{2g}	B_{2u}	$2B_{2g}$
					$2E_u$	$3E_u$	$3E_g$

٤ - ٦. انفصال ترمات رسل - سو ندرز في مجالات المجموعات المعطية

لقد لاحظنا أن وجود ألكترون واحد في مدارات d الخمسة، لا ينتج عنه غير ترم واحد هو ^2D. كذلك فقد لاحظنا أن وجود ذلك الألكترون المفرد، بالتالي يؤدي إلى انفصال المدارات d ذاتها إلى زمرتين $E_g + T_{2g}$ في المجال الاكتاهيدرالي. كذلك فنحن نعرف أن العـــدد m_ℓ يأخذ القيم

$+2, +1, 0, -1, -2$ ، أي المقابلة لـ $+\ell \to 0 \to -\ell$. فإذا رجعنا إلى الترم ^2D، نجد أنه هو أيضاً ذو تضاعفية مدارية تساوي $2l+1$، أي إن العدد الكمي M_L له يأخذ القيم $+2, +1, 0, -1, -2$ ، وهي ذات القيم التي للمدارات d نفسها. إذن الترم ^2D لو طبقنا عليه نفس المعالجة سينفصل بنفس الطريقة في المجالات المختلفة للمجموعة المعطية. ولما كانت الذرات، أو المدارات عديدة الألكترونات تحتوي على ترمات، فإنه هذه الترمات هي التي تنفصل في المجالات البلورية المختلفة، وهي تنفصل كما ذكرنا بنفس الطريقة، وعلى سبيل المثال فإن الترم ^2D ينفصل إلى الحالتين $E_g + T_{2g}$، الأولى ثلاثية والثانية ثنائية E_g. انفصال الترمات في المجالات البلورية المختلفة مبين في جدول ٤ - ٤ التالي:

جدول ٤ - ٤ انفصال ترمات رسل - سوندرز في المجالات البلّورية المختلفة،

	Russell-Saunders Term									
Point Group	S_g	S_u	P_g	P_u	D_g	D_u	F_g	F_u	G_g	G_u
O_h	A_{1g}	A_{1u}	T_{1g}	T_{1u}	E_g	E_u	A_{2g}	A_{2u}	A_{1g}	A_{1u}
					T_{2g}	T_{2u}	T_{1g}	T_{1u}	E_g	E_u
							T_{2g}	T_{2u}	T_{1g}	T_u
									T_{2g}	T_{2u}
T_d	A_1	A_2	T_1	T_2	E	E	A_2	A_1	A_1	A_2
					T_2	T_1	T_1	T_1	E	E
							T_2	T_2	T_1	T_1
									T_2	T_2
D_{4h}	A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2g}	$2A_{1g}$	$2A_{1u}$
			E_g	E_u	B_{1g}	B_{1u}	B_{1g}	B_{1u}	A_{2g}	A_{2u}
					B_{2g}	B_{2u}	B_{2g}	B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}
					E_g	E_u	$2E_g$	$2E_u$	B_{2g}	B_{2u}
									$2E_g$	$2E_u$

C_{4v}	A_1	A_2	A_2 E	A_1 E	A_1 B_1 B_2 E	A_2 B_1 B_2 E	A_2 B_1 B_2 $2E$	A_1 B_1 B_2 $2E$	$2A_1$ A_2 B_1 B_2 $2E$	$2A_2$ A_1 B_1 B_2 $2E$
D_{3h}	A_1'	A_1''	A_2' E''	A_2'' E'	A_1' E' E''	A_1'' E' E''	A_1'' A_2' A_2'' E' E''	A_1' A_2' A_2'' E' E''	A_1' A_1'' A_2'' $2E'$ E''	A_1' A_1'' A_2' E' $2E''$
C_{3v}	A_1	A_2	A_2 E	A_1 E	A_1 $2E$	A_2 $2E$	A_1 $2A_2$ $2E$	$2A_1$ A_2 $2E$	$2A_1$ A_2 $3E$	A_1 $2A$ $3E$
D_{2d}	A_1	B_1	A_2 E	B_2 E	A_1 B_1 B_2 E	A_1 A_2 B_1 E	A_2 B_1 B_2 $2E$	A_1 A_2 B_2 $2E$	$2A_1$ A_2 B_1 B_2 $2E$	A_1 A_2 $2B_1$ B_2 $2E$
D_{2h} $(D_2)^*$	A_g	A_u	B_{1g} B_{2g} B_{3g}	B_{1u} B_{2u} B_{3u}	$2A_g$ B_{1g} B_{2g} E_g B_{3g}	$2A_u$ B_{1u} B_{2u} E_u B_{3u}	A_g $2B_{1g}$ B_{2g} $2E_g$ $2B_{3g}$	A_u $2B_{1u}$ B_{2u} $2E_u$ $2B_{3u}$	$3A_g$ $2B_{1g}$ B_{2g} B_{2g} $2B_{3g}$	$3A_u$ $2B_{1u}$ B_{2u} B_{2u} $2B_{3u}$
D_{2v}	A_1	A_2	A_2 B_1 B_2	A_1 B_1 B_2	$2A_1$ A_2 B_1 B_2	A_1 $2A_2$ B_1 B_2	A_1 $2A_2$ $2B_1$ $2B_2$	$2A_1$ A_2 $2B_1$ $2B_2$	$3A_1$ $2A_2$ $2B_1$ $2B_2$	$2A_1$ $3A_1$ $2B_1$ $2B_2$
C_1	A'	A''	A' $2A''$	$2A'$ A''	$3A'$ $2A''$	$2A'$ $3A''$	$3A'$ $4A''$	$4A'$ $3A''$	$5A'$ $4A''$	$4A'$ $5A''$

يمكن الحصول على تلك النتائج، نقصد انفصال الترمات في مجموعات التماثل المختلفة، باستخدام النتائج التي حصلنا عليها في حالة مجموعة التماثل الأوكتاهيدرالية ثم تعيين الحالات التي توجد في كل مجموعة تماثل أخرى مما يسمى جداول الارتباط المتبادل، والمبين بعضها في ملحق (٢).

لقد استخدمت الحروف g، u في الجدول السابق، هذه الحروف يحكمها القواعد التالية: -

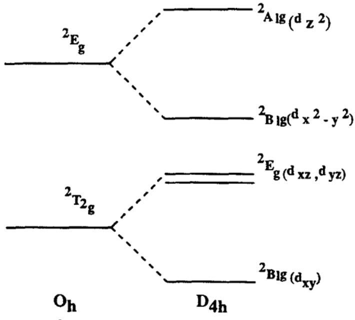
إذا لم يوجد في مجموعة التماثل، مركز انعكاس فلا تستخدم تلك الحروف حيث تكون بلا أي معنى في هذه الحالة. إذا وجد مركز تماثل فإن هذه الحروف اللاحقة يحددها نوع المدار: جميع المدارات الذرية التي عددها الكمي ℓ عدد زوجي (أي المدارات، ومن ثم الترمات، s و d و g . . .) تكون مركزية التماثل وبالتالي توصف بالحرف اللاحق g أسفل رمز الترم أو الحالة، كذلك فإن جميع المدارات الذرية التي عددها الكمي ℓ عدد فردي تكون غير متماثلة بالنسبة لمركز التماثل، وبالتالي توصف باللاحقة u.

لاحظنا أن الدالة المغزلية لا تتأثر بعمليات الدوران، ومن ثم فإن جميع الحالات التي ينفصل إليها ترمٌ ما، يكون لها نفس التضاعفية المغزلية التي للترم الأصلي.

٤ - ٧. الرسوم التخطيطية للعلاقات الارتباطية التبادلية للمدارات أحادية الالكترون

سبق أن ذكرنا أن المدارات d تنفصل إلى زمرتين، الأولى ثلاثية T_{2g} والثانية ثنائية E_g، أي أن الأولى تتكون من ثلاثة مدارات والثانية تتكون من مدارين. وطالما أن أشكال المدارات d معروفة وأن المدارين $d_z{}^2$ و$d_{x^2-y^2}$ يتحولان مثل E_g بينما المدارات الثلاثة d_{xz} و d_{yz} وd_{xy} تتحول مثل

نوع التماثلي T_{2g}، يمكننا استنتاج ترتيب مستويات الطاقة من الاعتبارات الالكتروستاتيكية البسيطة. الحالة التي يكون فيها الألكترون في أحد المدارين اللذين يتجهان إلى المجموعات المعطية مباشرة لا بد أن تكون أعلى طاقة مما لو كان الألكترون في التشكيل $(t_{2g})^1$، أي في أحد المدارات الثلاثة التي لا تتجه مباشرة إلى المجموعات المعطية. فإذا تخيلنا أن المجموعتين المعطيتين على المحور z أصبحتا أقرب إلى أيون الفلز المركزي، أي إن الرابطتين على المحور أصبحتا أقصر من الروابط الأربع الأخرى، يحدث تشوه (Distortion) للمتراكب (Complex)، وتصبح مجموعة تماثل المتراكب D_{4h}. إن التأثير الواضح لذلك التغير في التركيب، هو زوال التحلل المداري. في المجموعة D_{4h} يتحول المدار $d_z{}^2$ مثل النمط التماثلي A_{1g}، والمدار $d_{x^2-y^2}$ مثل B_{1g}، بينما الزمرة d_{x2} وd_{yz} تتحول مثل E_g أما المدار d_{xy} فيتحول مثل B_{2g}. من الاعتبارات الألكتروستاتيكية يمكن أن نخمن أن المدار d_{z^2} يكون أقل ثباتا، أي أعلى طاقة، من المدار $d_{x^2-y^2}$، وأن المدارين d_{xz} و d_{yz} يصبحان أقل ثباتا أي أعلى طاقة من المدار d_{xy}. الرسم التخطيطي لتلك العلاقات الارتباطية مبين في شكل ٤ -١٠.



شكل ٤ - ١٠. الرسم التخطيطي الارتباطي الذي يبين تأثير التشوه الرباعي (Tetragonal distortion) على مستويات طاقة المدارات d

الاعتبارات البسيطة تلك من النوع الذي وصفناه حالا تكون ذات أهمية كبيرة، لكنها فقط للأنظمة ذات الألكترون الواحد.

في شكل ٤ - ١١، الرسم التخطيطي الارتباطي لعدد من التركيبات الهندسية المهمة، حتى نوضح كيفية انفصال المدارات من تركيب هندسي لآخر.

رباعي منتظم Tetrahedron	مربع مستوى square planar	هرم مثلثي Trigonal pyramid	هرم رباعي Tetragonal pyramid	هرم خماسي Pentagonal pyramid
	$d_{x^2-y^2}$		$d_{x^2-y^2}$	
		d_{z^2}		d_{z^2}
d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	d_{xy}			$d_{x^2-y^2}, d_{xy}$
			d_{z^2}	
		$d_{x^2-y^2}, d_{xy}$	d_{xy}	
$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	d_{z^2}	d_{xz}, d_{yz}	d_{xz}, d_{yz}	
	d_{xz}, d_{yz}			d_{xz}, d_{yz}

شكل ٤ - ١١. الرسوم التخطيطية الارتباطية تبين تأثير المجالات المختلفة على مدارات d.

٤ - ٨. مستويات طاقة التشكيلات الألكترونية d^n في المجالات البلورية المختلفة

لقد رأينا أن ترمات الأيون الحر والتي لها $L > 1$ تنفصل في المجالات التماثلية المختلفة مثل الثماني (الاكتاهيدرون) والرباعي (التراهيدرون) وغيرها من المجموعات الأقل تماثلاً، إلى حالتين أو أكثر. وقد رمزنا إلى هذه الحالات بحسب أنواع التماثلية التي تصف خواصها التحويلية. والمطلوب الآن معرفة الطاقات النسبية لهذه الحالات وكيف

تعتمد هذه الطاقات على قوة المجال الناشيء عن المجموعات المعطية وتأثيرها على الأيون المركزي. من الواضح أن هذه الطاقات يمكن حسابها من تعيين وحل المعادلات المناسبة. ولكن مع ذلك من الممكن الحصول على مقدار كبير من المعلومات حول هذه الطاقات، وبالذات الطاقات النسبية، باستخدام الخواص التماثلية للحالات الطيفية. أو الألكترونية. وبالطبع من هذه الاعتبارات التماثلية وحدها لا يمكننا الحصول على معلومات كمية، ومن ثم فعلينا أن نتقبل بعض المعلومات دون برهان.

دعنا نأخذ التشكيل الألكتروني d^2 مثالاً ندرسه بالتفصيل. لكي نقيم الرسم التخطيطي الذي يوضح تأثر ترمات هذا التشكيل بقوة التداخل بين الأيون المركزي والمجال الناشيء عن المجموعات المعطية، نرسم على الناحية الشمال ترمات رسل - سوندرز للأيون الحر بحسب زيادة طاقاتها. على الناحية المقابلة، اليمنى، نرسم الطاقات النسبية للتشكيلات الألكترونية في المجال الأوكتاهيدرالي. في حالة أيون تشكيله الألكتروني d^2، لدينا ثلاثة تشكيلات محتملة بحسب الطاقة. التشكيل الأقل أو الأخفض طاقة هو وجود الالكترونين في المدارات الثلاثية، أي التشكيل $(t_{2g})^2$. وسنأخذ طاقة هذا التشكيل على أنها تساوي الصفر. إذا أثير الكترون واحد، أي نحصل على التشكيل $(t_{2g})^1 (e_g)^1$، ويكون ذلك التشكيل عند طاقة تساوي $+10D_q$. أخيراً لدينا التشكيل الذي يثار فيه كل من الألكترونين، أي التشكيل $(e_g)^2$، وطاقته تساوي $+20\ D_q$.

هذه التشكيلات الناتجة عن المجال البلوري، في حالتنا الراهنة المجال الثماني (الأكتاهيدرالي) تؤدي إلى عدد من حالات الطاقة بنفس الطريقة التي تحدث في حالة الأيون الحر، ويكون هناك ما يسمى «واحداً مقابل واحد» (One-to-one correspondence) بين هذه الحالات والحالات التي تنتج من انفصال ترمات رسل - سوندرز. لقد رأينا من جدول ٤ - ٣، أن

التشكيل الألكتروني d^2 في المجال الاوكتاهيدرالي يؤدي إلى ترمات رسل - سوندرز التالية: $^3F, ^3P, ^1D, ^1G$ and ^1S، ومن جدول ٤ - ٤ رأينا أن هذه الترمات تنفصل إلى الحالات التالية في المجال الاكتاهيدرالي:

$$^3F: \quad ^3A_{2g} + {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g}$$
$$^3P: \quad ^3T_{1g}$$
$$^1D: \quad ^1E_g + {}^1T_{2g}$$
$$^1G: \quad ^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g}$$
$$^1S: \quad ^1A_{1g}$$

من الواضح أنه في المجال الاكتاهيدرالي الضعيف جداً، حيث تكون قيمة Dq في منتهى الصغر، فإن جميع الحالات الناتجة من أي ترم لرسل - سوندرز، سيكون لها نفس الطاقة. وهذا يعطي الجانب الشمال من الرسم التخطيطي.

والآن دعنا نتخيل ما يحدث لو أننا تجاهلنا التداخل القوي بين المجال والأيون، لدرجة أن الالكترونات تبدأ في الشعور ببعضها الآخر. لا شك أنها ستبدأ في الازدواج بطريقة ما، وتعطي مجموعة من الحالات للتشكيل الذي توجد فيه. الخواص التماثلية لهذه الحالات يمكن تعيينها بأخذ الحاصل المباشر (Direct product) لتمثيلات الالكترونات المفردة. وهكذا، طالما لدينا الكترونان في التشكيل $(t_{2g})^2$ يكون الحاصل المباشر هو $t_{2g} \times t_{2g}$. وبالمثل يكون الحاصل المباشر للتشكيل $(t_{2g})(e_g)$ هو $t_{2g} \times e_g$، أما الحاصل المباشر للتشكيل الأخير $(e_g)^2$ فهو $e_g \times e_g$. لكي نحصل على تماثلية دوال موجات المدارات التي تحتويها أي حاصل مباشر، نقوم باختزال تلك الحواصل المباشرة، كما يلي.

$$t_{2g} \times t_{2g} \Rightarrow A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$
$$e_g \times t_{2g} \Rightarrow T_{1g} + T_{2g}$$
$$e_g \times e_g \Rightarrow A_{1g} + A_{2g} + E_g$$

هذه إذن هي تماثليات الحالات المدارية (Orbital states) الناتجة عن التفاعل أو التداخل بين الألكترونات. لكننا ما زلنا في حاجة إلى تعيين التضاعفية المغزلية لتلك الحالات. من الواضح أنه بالنسبة لوجود الكترونين، فليس هناك غير احتمالين، أما الحالات الأحادية (Singlets) أو الثلاثية (Triplets). وعلينا أن نكون في منتهى الحذر إزاء الحدود التي يضعها مبدأ الاستبعاد على التضاعفيات.

لنأخذ أولا التشكيل الالكتروني t_{2g}^2. يمكننا اعتبار المستويات t_{2g} وكأنها زمرة من ستة مربعات كما يلي:

$s = \frac{1}{2}$				Spin degeneracy = 2
$s = -\frac{1}{2}$				

Orbital degeneracy = 3

إن عدد الطرق التي يمكن بها للإلكترونين أن يكونا في تلك المربعات الستة هي:

$$\frac{6 \times 5}{2} = 15$$

حيث يوجد الرقم ٢ في المقام لأنه لا يمكن التفريق بين الالكترونين. إذن التحلل الكامل (Total degeneracy) للتشكيل t_{2g^2} هو١٥ . معنى ذلك أن تضاعفية الحالات (المغزلية)

$$t_{2g} \times t_{2g} \Rightarrow a_{A_{1g}} + b_{E_g} + c_{T_{1g}} + d_{T_{2g}}$$

مضروباً في التحلل المداري لها لا بد أن يساوي ١٥ . ، أي أن:

$$1 \times a + 2 \times b + 3 \times c + 3 \times d = 15$$

حيث a, b, c, وd لا بد أن تساوي ١ أو ٣. ليس من الصعب معرفة أن المعادلة لها، ثلاثة حلول فقط:

$$a = b = c = 1 \quad d = 3$$

$$a = b = d = 1 \quad c = 3$$

$$a = b = 3 \quad c = d = 1$$

بالمثل، التشكيل الألكتروني e_g^2 يحتوي على ألكترونين يجب أن يوضعا في أربعة مربعات متكافئة. وهذا يمكن حدوثه بعدد من الطرق يصل إلى $6 = 4 \times 3/2$، أي بستة طرق مختلفة. يمكن كتابة ذلك كما يلي:

$$e_g \times e_g \Rightarrow {}^aA_{1g} + {}^bA_{2g} + {}^cE_g$$

والمعادلة المناسبة هي:

$$1 \times a + 1 \times b + 2 \times c = 6$$

وفي هذه الحالة فلا يوجد غير حلين فقط.

$$a = c = 1 \quad b = 3$$

$$b = c = 1 \quad a = 3$$

بالنسبة للتشكيل $t_{2g}\,e_g$، يمكن تسكين الألكترون في أحد المربعات الستة، بينما الألكترون الثاني، مستقل تماماً عن الأول، يمكنه أن يحتل أياً من المربعات الأربعة. ، وهذا يعطي ٢٤ ترتيباً ممكناً. نلاحظ أيضا عدم إمكانية وجود ألكترونين في نفس المربع، لدرجة أنه لجميع الترتيبات المختلفة فإن المغزل إما أن يكون مزدوجا (Paired) أو غير مزدوج (Unpaired). وهكذا فإن كلًا من الحالتين T_{1g} , T_{2g} الناتجتين عن التشكيل $t_{2g}e_g$، إما أن تكونا أحاديتين أو ثلاثيتين.

وهكذا ليس لدينا غير حل واحد للحالات الناتجة عن التشكيل (t_{2g}) (e_g) وهي ${}^3T_{2g}$, ${}^1T_{2g}$, ${}^3T_{1g}$, ${}^1T_{1g}$. التحلل الكلي لهذه الحالات الأربع هو ٢٤، كما تم حسابها على أساس الترتيبات الممكنة للألكترونين في المربعات.

الآن يمكننا تعيين التضاعفيات الصحيحة للحالات الناتجة عن التشكيلين الألكترونين $(e_g)^2$ و t_{2g}^2، وذلك بالذهاب مباشرة إلى العلاقة الربطية بين الحالات التي على جانبي الرسم التخطيطي. ولكي نفعل ذلك يجب استخدام المبدأين التاليين:

١ - يجب استخدام مبدأ «واحد مقابل واحد» من الحالات التي على طرفي الرسم التخطيطي. إن هذا يعني أن تكون نفس الحالات موجودة على طرفي الرسم.

٢ - مع تغيير قوة المجال الناتج عن المجموعات المعطية، فإن الحالات التي لها نفس التضاعفية المغزلية والتماثل يجب ألا تتقاطع ويسمى هذا المبدأ «مبدأ عدم التقاطع». (None - crossing rule).

في شكل ٤ - ١٢، بيّنا إلى أقصى الشمال حالات (ترمات) الأيون الحر، وبعدها مباشرة الحالات التي تنفصل إليها تلك الترمات تحت تأثير المجال الاكتاهيدرالي. في هذا الجزء فنحن نعرف بالتحديد التضاعفية المغزلية لكل حالة. في أقصى اليمين توجد التشكيلات المفترضة على أساس وجود مجال فائق القوة. بعد ذلك وإلى شمال الحالات السابقة مباشرة تسكنّ الحالات التي استنتجناها قبل قليل. ولكي يمكن لكل حالة إلى الشمال أن تذهب إلى الحالة المقابلة لها إلى اليمين دون تجاوز مبدأ عدم التقاطع، فلا بد أن نوصل الخطوط المختلفة بينها كما في شكل ٤ - ١٣،

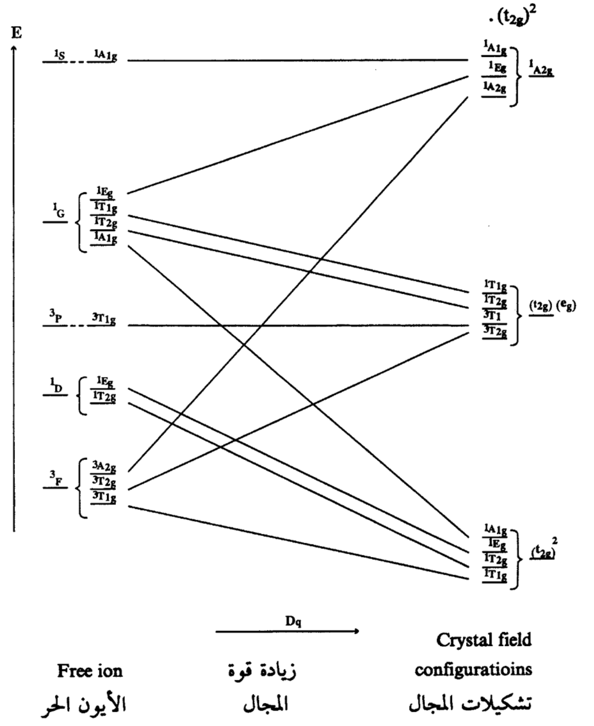
نلاحظ من الشكل السابق ما يلي:

١ - توجد حالتان $^1A_{1g}$ فقط على الشمال. ولا توجد الحالة $^3A_{1g}$. وهكذا فإن الحالتين A_{1g} إلى اليمين يجب أن تكونا فرديتين. وهذا في الحال يثبت التضاعفية للحالات التي استنتجت من التشكيل $(e_g)^2$، ويلغي الاحتمال الثالث بالنسبة للتشكل $(t_{2g})^2$.

٢ - توجد حالتان $^3T_{1g}$ إلى الشمال من الرسم التخطيطي. الحالة ذات

الطاقة الأعلى منهما يجب أن ترتبط بالحالة $^3T_{1g}$ الناتجة عن التشكيل $(t_{2g})\ (e_g)$.

٣ ـ توجد حالة واحدة T_{1g} تحت الحالة السابقة، وهي الناتجة عن التشكيل $(t_{2g})^2$.



شكل ٤ – ١٢ . الرسم التخطيطي الارتباطي للتشكيل الألكتروني d^2 في مجال ثماني (اكتاهيدرالي)

هذه الحالة يجب، بالتالي أن تكون ثلاثية، وبذلك تصبح تضاعفية الحالات المشتقة عن التشكيل t_{2g}^2 محددة.

التوصيلات الأخرى قد تمت بناء على قاعدة عدم التقاطع.

دعنا نعين الرسم التخطيطي لمستويات طاقة الحالات للتشكيل d^2 في مجال تتراهيدرالي منتظم. بالطبع سنستخدم نفس الخطوات التي اتبعناها في حالة المجال الاكتاهيدرالي السابق.

١ ـ على الجانب الشمال من الرسم التخطيطي، نحدد ترمات الأيون الحر من جدول ٤ – ٣، وانفصال هذه الترمات في المجال التتراهيدرالي من جدول ٤ – ٤. نجد هذه الحالات كما يلي:

$$^1S \longrightarrow {}^1A_1$$

$$^1G \longrightarrow {}^1A_1 + {}^1E + {}^1T_1 + {}^1T_2$$

$$^3p \longrightarrow {}^3T_1$$

$$^1D \longrightarrow {}^1E + {}^1T_2$$

$$^3F \longrightarrow {}^3A_2 + {}^3T_2 + {}^3T_2$$

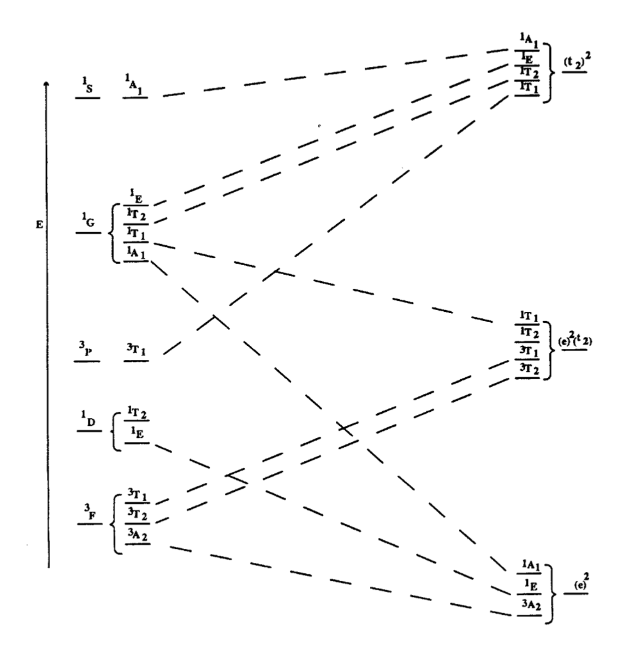
٢ ـ الخطوة التالية، الجانب الأيمن من الرسم التخطيطي. نعين التشكيلات الألكترونية المحتملة تحت تأثير المجال التتراهيدرالي فيلاحظ أن المدارات d تنفصل إلى زمرتين، هما e، t_2 في ذلك المجال. هذه التشكيلات بحسب زيادة طاقتها تحت تأثير قوي جداً للمجال التتراهيدرالي هي: $e^2, e\,t_2, t_2^2$

٣ ـ نعين الحاصل المباشر لكلٍ من هذه التشكيلات، ثم نعين التمثيلات التي لا تختزل لها. بذلك نحصل على الحالات التي تنتج من تلك التشكيلات، ونجدها كما يلي:

$$e \times e \longrightarrow A_1 + A_2 + E$$

$$e \times t_2 \longrightarrow T_1 + T_2$$

$$t_2 \times t_2 \longrightarrow A_1 + E + T_1 + T_2$$



Dq ⟶

التشكيلات الالكترونية في مجال رباعي (تتراهيدرالي) قوي جدا — زيادة قوة المجال — الأيون الحر

شكل ٤ - ١٣ . الرسم التخطيطي الارتباطي للتشكيل الألكتروني d^2 في مجال رباعي (تتراهيدرالي) منتظم

٤ ـ نعين التضاعفية المغزلية لتلك الحالات، فردية أو ثلاثية، بنفس الطرق السابقة التي استخدمناها في المجال الأكتاهيدرالي السابق.

٥ ـ نربط الحالات التي على جانبي الرسم التخطيطي معا بحسب المبدأين السابقين، الرسم التخطيطي الارتباطي للتشكيل d^2 في المجال التتراهيدرالي المنتظم الذي نحصل عليه باستخدام تلك الخطوات يكون كما في شكل ٤ - ١٣.

ثمة ملاحظات على الرسم التخطيطي للتشكيل الألكتروني d^2 في المجالين الاكتاهيدرالي والتتراهيدرالي المنتظمين.

١ ـ هناك تشابه بين الرسم التخطيطي للتشكيل الألكتروني d^2 في كل من المجال الاكتاهيدرالي المنتظم والمجال التتراهيدرالي المنتظم.

٢ ـ الفرق الملاحظ هو عدم وجود اللاحقة g أسفل رموز الحالات في الترتيب التتراهيدرالي المنتظم، بينما هي موجودة في حالة الترتيب الاكتاهيدرالي المنتظم، وذلك لعدم وجود مركز تماثل في التركيب الأول بينما يوجد مركز تماثل في الاكتاهيدرون المنتظم O_h.

٣ ـ التشكيلات الألكترونية الناتجة عن اعتبار وجود مجال في منتهى القوة، أي ناحية اليمين من الرسم التخطيطي في المجال التتراهيدرالي هي بالضبط.. نفس التشكيلات في حالة الترتيب الاكتاهيدرالي ولكن بصورة معكوسة.

في الحقيقة هناك علاقات مهمة بين الرسوم التخطيطية الارتباطية لكل من التشكيلات الألكترونية d^n و d^{10-n}. وعلى سبيل المثال في متراكب تتراهيدرالي لأيون النيكل الثنائي، Ni(II)، يكون التشكيل الألكتروني كما يلي:

	↑↓	↑	↑	t_2
Ni(II)	↑↓	↑↓		e

يمكن اعتبار هذا، وكأنه يوجد مكانان أو ثقبان (Holes) في المستويات t_2.

وقد سبق أن لاحظنا أن نفس ترمات رسل - سوندرز تنتج من التشكيلين الألكترونيين d^2 و d^8. وهكذا فإن الرسم التخطيطي الذي تم استنتاجه بالنسبة للتشكيل الألكتروني d^2 في مجال O_h، يمكن استخدامه بصورة كاملة للتشكيل d^8-T_d. وعموما فإن الرسم التخطيطي للتشكيل d^n-O_h مشابه تماما للتشكيل d^{10-n}-T_d. وكما لاحظنا فإن الرسم التخطيطي للتشكيل d^2 في O_h هو بالضبط نفس الذي نحصل عليه بالنسبة للتشكيل d^2 في T_d، فقط نعكس الترتيب الرأسي للتشكيلات الناتجة e^2 , t_2 , t^2. ولذلك يوجد عدد قليل من الرسوم التخطيطية هي المطلوبة لوصف الحالات الناتجة عن المجال البلوري للتشكيلات الألكترونية من d^2 إلى d^8 في المجالين الاكتاهيدرالي والتراهيدرالي المنتظمين.

ثمة قاعدة عامة وهي:

$$d^{10-n}_{(oct)} \equiv d^{n}_{(tet)} \quad \text{وهما عكس} \quad d^{10-n}_{(tet)} \equiv d^{n}_{(Oct)}$$

٤-٩. طريقة تخفيض التماثل

في الطريقة السابقة التي استخدمناها لبناء الرسم التخطيطي الترابطي للتشكيل الألكتروني قمنا بتعيين التضاعفية المغزلية للحالات المدارية على أنها نتجت من التداخلات الألكترونية للتشكيلات t_{2g}^2 , e_g^2. هذه الطريقة تعتبر غير عملية خصوصاً في الأنظمة الأكثر تعقيداً. لكن هناك طريقة أخرى اقترحها بيث (Bethe) وتعرف بطريقة تخفيض التماثل. ولنبدأ تطبيق تلك الطريقة على التشكيل الألكتروني d^2، وبعدها سيكون واضحاً إمكانية تعميمها على التشكيلات المختلفة في مختلف مجموعات التماثل.

لقد رأينا بالنسبة للتشكيل e_g^2، أنه يؤدي إلى الحالات E_g , A_{2g} , A_{1g}. دعنا نتخيل أن المجموعتين المعطيتين على المحور z، في التركيب الاكتاهيدرالي قد بعدتا عن الفلز المركزي بدرجة كافية. ينتج عن ذلك رابطتان أطول من الروابط الأربعة الأخرى التي على المحورين y, x، أي في المستوى xy. وتكون النتيجة تخفيض مجموعة التماثل لهذا المتراكب من مجموعة O_h إلى المجموعة D_{4h}. معنى ذلك أن يزول تحلل زمرة المدارات e_g أحادية الألكترون، وكما نرى من جدول الارتباط (ملحق ٢) هذه الزمرة تعطي مستويين غير متحللين تماثليتيهما a_{1g} , b_{1g}، أي:

$$
\begin{array}{ccc}
 & & \text{———} \; a_{1g} \\
e_g \{ \; = & \rightarrow & \\
 & & \text{———} \; b_{1g} \\
O_h & & D_{4h}
\end{array}
$$

الخطوة التالية أن نحسب عدد الطرق التي يمكن بها ترتيب الكترونين في المستويين a_{1g} و b_{1g}. تكون نتيجة هذه الخطوة كما يلي:

	Direct Product	Possible Spin Multiplicities
a^2_{1g}	A_{1g}	$^1A_{1g}$
a_{1g} b_{1g}	B_{1g}	$^1B_{1g}$ $^3B_{1g}$
b_{1g}	A_{1g}	$^1A_{1g}$

إن مبدأ الاستبعاد، يستلزم أن الحالات A_{1g} الناتجة من التشكيلات a_{1g}^2 و b_{1g}^2 يجب أن تكون أحادية (Singlet)، أي أن يكون الدوران المغزلي للألكترونين مختلفاً. أما بالنسبة للتشكيل $a_{1g}b_{1g}$ حيث يوجد كل من الألكترونين في حالات مدارية مختلفة، فلا توجد قيود على دورانهما المغزلي، وبالتالي فإن الحالات الناتجة $^1B_{1g}$ و $^3B_{1g}$ تكون ممكنة. من الملاحظ أن الترتيبات المختلفة للألكترونين في المربعات الأربعة في حالة e_g، كانت

ستة ترتيبات، وما زال عددها ستة ترتيبات في المجموعة O_h، كما يجب أن تكون.

كما أن المستويات e_g وحيدة الألكترون، في المجموعة O_h تتحول إلى المستويات a_{1g} و b_{1g} بتخفيض التماثل في المجموعة D_{4h}. كذلك فإن الحالات المشتقة من التشكيل e_g^2 في المجموعة O_h، وهي A_{1g} و A_{2g} و E_g، يجب أن تتحول إلى الحالات المناسبة للمجموعة D_{4h}. بالرجوع إلى جدول الارتباط في الملحق ٢، نلاحظ هذه العلاقات:

$$\begin{array}{lcl} O_h & & D_{4h} \\ A_{1g} & \rightarrow & A_{1g} \\ A_{2g} & \rightarrow & B_{1g} \\ E_g & \rightarrow & \begin{cases} A_{1g} \\ B_{1g} \end{cases} \end{array}$$

طالما أن تخفيض التماثل لا يغير التضاعفية المغزلية، لذلك لو كانت الحالة A_{1g} أحادية في مجموعة التماثل O_h فإن الحالة المقابلة A_{1g} في المجموعة D_{4h} يجب أن تظل أحادية هي الأخرى، وهكذا. وعموماً فإن التضاعفية المغزلية للحالات الناتجة عن تخفيض التماثل تظل هي نفس التضاعفية للحالات التي نتجت عنها قبل التخفيض. وطالما أن الحالة الوحيدة الموجودة في المجموعة A_{1g} هي $^1A_{1g}$، يتبع ذلك مباشرة أن العلاقة بين حالات المجموعة O_h والمجموعة D_{4h}، يجب أن تكون لها التضاعفية المغزلية التالية:

$$\begin{array}{lcl} O_h & & D_{4h} \\ {}^1A_{1g} & \rightarrow & {}^1A_{1g} \\ {}^3A_{2g} & \rightarrow & {}^3B_{1g} \\ {}^1E_g & \rightarrow & \begin{cases} {}^1A_{1g} \\ {}^1B_{1g} \end{cases} \end{array}$$

وهكذا نكون قد ثبتنا تضاعفية الحالات في مجموعة O_h، وبالطبع يكون لها نفس القيم التي حصلنا عليها قبل ذلك.

الحالات التي تنشأ عن التشكيل $(t_{2g})^2$ هي $A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$. وكما رأينا سابقاً، كان هناك ثلاثة احتمالات للتضاعفية، تتفق مع التحلل الكلي الذي يساوي ١٥.

هذه الاحتمالات الممكنة من المستحسن إعادتها هنا، كما في الجدول التالي (جدول ٤–٥).

$t_{2g} \times t_{2g}$	=	A_{1g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}
Possible spin		1	1	1	3
multiplicity		1	1	3	1
assignments		3	1	1	
Corresponding		A_g	A_g	A_g	A_g
representation			B_g	B_g	B_g
				B_g	B_g

من الضروري الآن البحث عن تحت مجموعة (subgroup) لمجموعة التماثل O_h، بشرط أن كلّاً من التمثيلات A_{1g} , E_g , T_{1g} , T_{2g} للمجموعة O_h يتحول إلى تمثيل أحادي البعد مختلف، أو مجموع تمثيلات أحادية البعد. فإذا لم تكن جميع تلك التمثيلات مختلفة فلن يتيسر لنا الحصول على نتيجة متكاملة وغير مشكوك في صحتها. بالرجوع إلى جدول الارتباط نجد أن تحت المجموعة C_{2h} وكذلك تحت المجموعة C_{2v} تفيان بالمهمة تماما. لذلك كتبنا نتائج تلك المجموعة مع الاحتمالات السابقة.

وطالما أن t_{2g} في الـ O_h يتحول إلى $a_g + a_g + b_g$ في المجموعة C_{2h}، فإن الحاصـل المباشر لـ $t_{2g} \times t_{2g}$ ينتهي إلى مجمـوع الحواصـل المباشرة لـ $a_g + a_g + b_g$ ، كما يلي:

$$a_g \times a_g = A_g$$
$$a_g \times a_g = A_g$$
$$a_g \times b_g = B_g$$
$$a_g \times a_g = A_g$$
$$a_g \times b_g = B_g$$
$$b_g \times b_g = A_g$$

الحاصل الأول يمثل وجود الألكترونين في مدار واحد a_g، ولذا يجب أن يكـون أحـادياً، ^1A_g. الحاصل الثاني يمثل وجود ألكترون واحد في كل من المدارين a_g، ومن ثم يؤدي إلى حالتين أحادية وثلاثية، أي $^1A_g + {}^3A_g$. الثالث والخامس يقابلان تسكين الألكترونين في مدارين مختلفين، ولذا يعطيان معا الحالات الفردية والثلاثية، أي $2\,{}^1B_g + 2\,{}^3B_g$ الحاصلان. الرابع والسادس يقابلان وجود الألكترونين في نفس المدار، ومن ثم يعطيان الحالات الفردية، أي $2\,{}^1A_g$. وهكذا فإن الحاصل المباشر $t_{2g} \times t_{2g}$ التي تتحول إلى $(a_g + a_g + b_g) \times (a_g + a_g + b_g)$ في المجموعة C_{2h}، تعطي الحالات التالية في C_{2h}:

$$4\,{}^1A_g + {}^3A_g + 2\,{}^1B_g + 2\,{}^3B_g$$

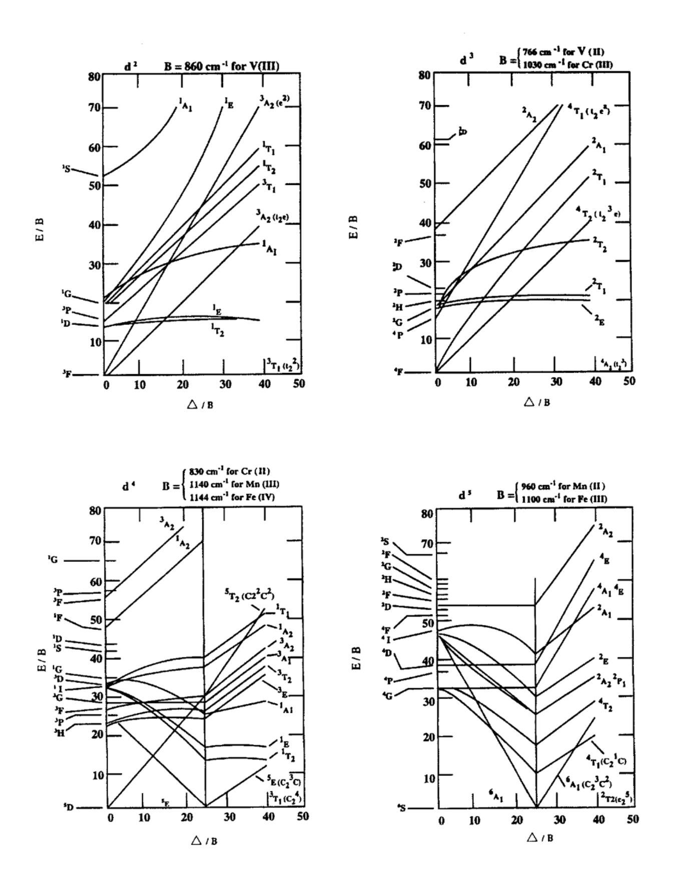
من الملاحظ أن مجموع التحلل + $4(1 \times 1) + (3 \times 1) + 2\,(1 \times 1)$ + $2(3 \times 1) = 15$ كما يتوقع إذا لم يكن هناك خطأ ما. وهكذا نكون قد حصلنا على المطلوب. ويمكن في الحال أن نعين التضاعفية للحالات المبينة في الجدول السابق (عند نهايته) بملاحظة وجود ^3A_g لحالة وحيدة، وحالتان

^3B_g. هذه الحالات يجب أن تعطى للحالة A_g والحالتين B_g الناتجتين من T_{1g}، وهكذا حددنا أن الحالة T_{1g} يجب أن تكون ثلاثية، ومن ثم فالحالات A_{1g} , E_g , T_{2g} يجب أن تكون كلها أحادية.

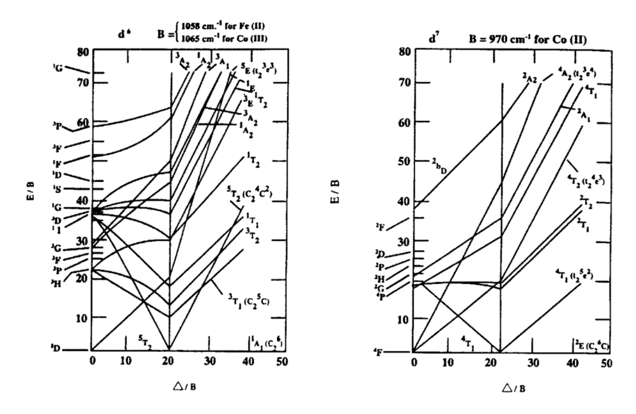
٤-١٠ . الرسوم البيانية لـ «تناب وسوجانو» للتشكيلات الألكترونية d^2 - d^8

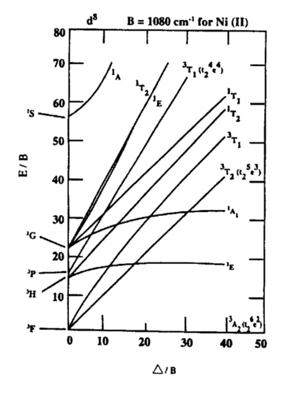
Tanabe - Sugano Diagrams for d^2-d^8 Configurations

هناك بعض الرسوم البيانية قام بها كل من تناب وسوجانو للتشكيلات الألكترونية من d^2 إلى d^8 في المجال الاكتاهيدرالي المنتظم. في هذه الرسوم البيانية - شكل (٤-١٤) فإن المقدار B يعرف باسم معامل ركا (Racah Parameter) وهو يعود إلى طاقات الطرد بين الألكترونات (Interelectronic Repulsion Energies). هذه الرسوم التخطيطية للتدوين والتحديد الكيفي للانتقالات الطيفية. وعلى سبيل المثال، الطيف الألكتروني للمركب MnF_2، مبين في شكل ٤-١٥. في هذا المركب فإن الأيون Mn^{2+} يحاط بستة أيونات من الفلوريد، داخل البلورة، مما يجعل تماثله قريباً جداً من التماثل O_h. وطالما أن أيون المنجنيز الثنائي يمتلك التشكيل الألكتروني d^5، فإن الرسم التخطيطي للتشكيل d^5 يجب أن يستخدم، حيث يؤدي إلى تحديد الانتقالات الألكترونية المختلفة كما في الشكل. في الحقيقة فإن هذه الرسوم التخطيطية تستخدم في حالة التماثليات المنخفضة، حيث الأطياف الامتصاصية عادة ما تقاس تحت ظروف لا تظهر كثيراً من الانفصال الذي بين الحالات المختلفة.

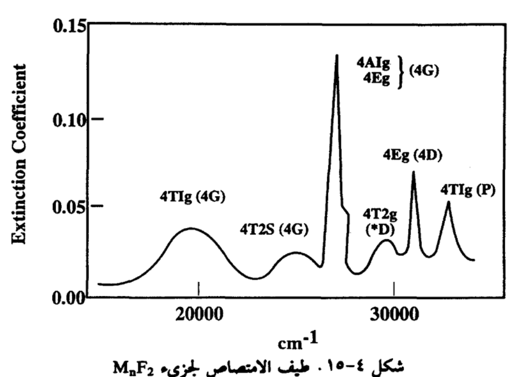


شكل ٤-١٤ . الرسوم البيانية لـ تناب وسوجانو للتشكيلات الألكترونية d^2-d^8





شكل ٤-١٤. الرسوم البيانية لـ تناب وسوجانو

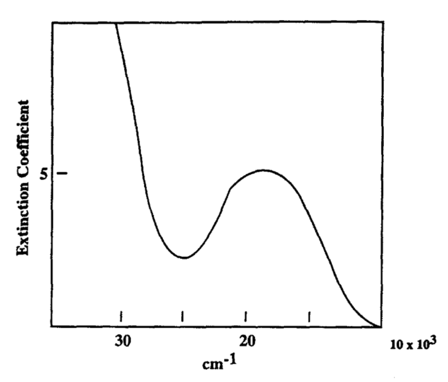


شكل ٤-١٥. طيف الامتصاص لجزيء M_nF_2

٤-١١ . نظرية المجال البلوري وأطياف العناصر الانتقالية ومتراكباتها

من بين أهم تطبيقات الرسوم البيانية لمستويات الطاقة وكذلك المفاهيم التي توصلنا إليها في هذا الباب هو تفسير الأطياف الألكترونية للعناصر الانتقالية ومتراكباتها. وكما سبق أن ذكرنا فإن نظرية المجال البلوري تفترض أن الرابطة بين الفلز المركزي والذرات أو المجموعات المعطية الموزعة حولها رابطة أيونية تماماً، فإذا وجدت مساهمة تكافئية إلى أية درجة، فإن النظرية تصبح هي نظرية المجموعات المعطية. إن النماذج البسيطة التي سنتناولها لا تهدف إلى أكثر من توضيح قدرة نظرية المجال البلوري أو نظرية مجال المجموعات المعطية على التطبيق وإيجاد تفسير مقبول للأطياف الألكترونية للعناصر الانتقالية ومركباتها التناسقية، ومن ثم اعتناء كثير من الكيميائيين والفيزيائيين العاملين في مجال الأطياف بالنظريتين.

الطيف الألكتروني لأيون التيتانيوم الثلاثي Ti(III) في حامض الهيدروكلوريك المخفف، مبين في شكل ٤-١٦. من المتفق عليه أن المتراكب الكاتيوني (Complex cation)، $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$، هو المسؤول عن



شكل ٤ – ١٦ . الطيف الألكتروني للمتراكب الكاتيوني $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

ذلك الطيف. التشكيل الألكتروني لذرة التيتانيوم الثلاثي هو $3d^1$، وبالتالي فالترم الناتج عن ذلك التشكيل هو ^2D. هذا الترم، أو طالما الحالة هي حالة الكترون وحيد، فإن المدارات d الخمسة، تنفصل في المجال الاكتاهيدرالي إلى الزمرتين، $^2T_{2g}$, ^2E_g. زمرة المدارات الثلاثية $^2T_{2g}$، تكون منخفضة الطاقة، بينما الزمرة الثنائية ^2E_g يكون لها طاقة أعلى من الأولى، وبالتالي فالمتوقع أن يكون لهذا الأيون انتقال ألكتروني واحد يدون كما يلي : $^2T_{2g}$–^2E_g .

من الواضح أن الحزمة الضوئية ليست واحدة، وإنما يحدث لها انفصال يؤدي إلى وجود حزمتين طيفيتين، يفصل بينهما طاقة تساوي ٢٠٠٠سم$^{-١}$ تقريبا. هذا الانفصال ينتج عن تشوه في التركيب، نتيجة لما يسمى تأثير جان – تلر (Jahn - Teller Effect). والذي ينص على أن التركيبات التي تؤدي إلى حالات متحللة مداريا (Orbitally degenerate) تكون غير مستقرة بالنسبة للتركيبات الأقل تماثلا والتي تملك حالات غير متحللة مداريا. ولكي نفهم ذلك التأثير علينا أن نعين احتمالات وجود

الألكترون المفرد في الزمرة الثلاثية من المدارات (t_{2g}). نحن نعرف أن هذه المدارات هي d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}، وبالتالي فإن احتمالات توزيع الألكترون في تلك المدارات الثلاثة هي:

$$(d_{xy})^1 (d_{yz}) (d_{xz})$$

$$(d_{xy}) (d_{yz})^1 (d_{xz})$$

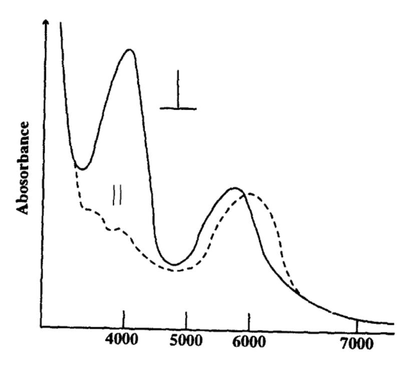
$$(d_{xy}) (d_{yz}) (d_{xz})^1$$

إذن التشكيل d^1 في التركيب الثماني (الأوكتاهيدرالي) يؤدي إلى حالات متحللة مداريا، وهي هنا ثلاثة حالات أو احتمالات للتحلل المداري. لذلك فإن هذا التشكيل يحدث به انفصال بين تلك المدارات ولا تظل لها نفس الطاقة. هذا الانفصال هو ما يعرف بالتشوه الناتج عن وجود التحلل المداري للحالة T_{2g}، التي هي غير متحللة في الأصل، أي في المجال الأوكتاهيدرالي. لاحظ أن وجود الألكترون في الاحتمال الأول، أي في المدار d_{xy}، يختلف عن وجود الألكترون في واحد من الاحتمالين الثاني والثالث، ولذا تنفصل المدارات الثلاثة إلى زمرتين، ومن ثم تظهر حزمتان طيفيتان وليست حزمة واحدة. تأثير جان تلر، بوجه عام يكون واضحاً وقوياً في حالة احتمال وجود تحلل مداري في المدارات الأعلى طاقة، أي على سبيل المثال في حالة التشكيل الألكتروني d^9.

أيون الفناديوم الثلاثي V(III) في المتراكب $[V(H_2O)_6]^{3+}$، ذو التشكيل الألكتروني d^2، من المتوقع أن يظهر في طيفه الألكتروني ثلاثة انتقالات ممكنة مغزليا (Spin Allowed) أي لها نفس التضاعفية المغزلية وهي التي تحدث من الحالة الأرضية $^3T_1$ إلى الحالات ذوات الطاقات الأعلى $^3A_2$, $^3T_1$, $^3T_2$.. لكن التجربة أثبتت وجود حزمتي طيف امتصاصي فقط عند ١٧٠٠٠سم$^{-1}$ و ٢٤٠٠٠سم$^{-1}$. هذان الانتقالان حددا على أنهما الانتقالان $^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$، $^3T_1 \rightarrow {}^3T_1$،، إذا اعتبرنا أن Δo تساوي

٢١٥٠٠سم$^{-1}$ تقريبا. أما الانتقال الثالث فمن المتوقع أن يكون عند طاقة أعلى من الانتقالين السابقين.

لقد تم استخدام الضوء المستقطب (Polarized Light) لتعيين الانتقالات الألكترونية للمتراكب $[Cr(ox)_3]^{3-}$. شكل ٤-١٧، يبين الطيف المستقطب لبلورة مفردة من $NaMgAl(C_2O_4)_3 . 9H_2O$، حيث تم إحلال أيون Cr^{3+} محل الألومنيوم. هذه البلورة أحادية المحور، والمحور الثلاثي للأيون $M(ox)_3^{3-}$ (انظر شكل ٤-١٨) يتواكب مع المحور C للبلورة.



شكل ٤-١٧. الطيف المستقطب لبلورة مفردة من $Crox_3^{3-}$ في $NaMgAl(ox)_3 . 9H_2O$

في قياسات البلورة المفردة، يقاس الطيف بحيث يكون مستوى الضوء المستقطب موازياً للمحور الثلاثي، ومرة أخرى بحيث يكون المستوى عمودياً على المحور الثلاثي. في الحالة الأولى فإن العنصر z فقط من معامل ثنائي القطبي الكهربي يؤدي إلى الامتصاص، أو الانتقال الألكتروني، ويسمى الطيف الناتج الطيف الموازي، وفي الحالة الثانية فإن

العنصرين x و y فقط هما اللذان يؤديان إلى الانتقال الألكتروني، ويسمى الطيف الناتج، الطيف العمودي (⊥) كما في (شكل ٤-١٧).

شكل ٤-١٨. تركيب الأيون $Cr(ox)_3^{3-}$ المحور الثلاثي عمودي على مستوى الورقة

نلاحظ من شكل ٤-١٧، أن الطيف المستقطب العمودي والطيف المستقطب الموازي يختلف كل منهما عن الآخر. بالرجوع إلى الرسم البياني لـ تناب وسوجانو للتشكيل الألكتروني d^3 نجد الحالات الرباعية التضاعفية التالية:

$$^4A_{2g}\ ,\ ^4T_{2g}\ ,\ ^4T_{1g}(^4F),\ ^4T_{1g}(^4P)$$

طالما أن الطيف يحتوي على حزمتين ضوئيتين فقط، فإن الانتقالات إلى الحالات $^4T_{1g}(^4P)$، لم يكن من المستطاع ظهورها.

التماثل المحلي أو الموضعي (Local Symmetry) لأيون الكروم هو D_3، ومن ثم فإن الارتباطات التالية:

O_h	D_3
$^4A_{2g}$	$^4A_2$
$^4T_{2g}$	$^4A_1 + {}^4E$
$^4T_{1g}$	$^4A_2 + {}^4E$

بمعنى أن في التماثل المنخفض يزول بعض التحللات للحالات الثلاثية إلى حالة أحادية التحلل وأخرى ثنائية التحلل. ومع هذا فإن بعض الانتقالات قد لا تكون ممكنة، أو أنها مستقطبة، بمعنى أنها مسموح بها في الاستقطاب العمودي أو الموازي، وليس بالضرورة في كليهما. وبالتالي يجب تعيين التكاملات ثنائية القطبية (Dipole Integral) والحواصل المباشرة لدوال الموجات في الحالة الأرضية والحالة المثارة. من ذلك يمكن إثبات أن الانتقال الألكتروني التالي مسموح به، أو ممكن: في حالة الضوء المستقطب الموازي للمحور الثلاثي:

$$^4A_2 \longrightarrow {}^4A_1$$

أما في حالة الضوء المستقطب العمودي، فالانتقالات المسموح بها هي:

$$^4A_2 \longrightarrow {}^4E({}^4T_{2g})$$

$$^4A_2 \longrightarrow {}^4E({}^4T_{1g})$$

وهكذا يصبح تحديد الحزم الطيفية ممكناً. الحزمة التي عند ٥٨٠٠ انجستروم تقريباً ناتجة عن الانتقال $^4A_2 \longrightarrow {}^4A_1({}^4T_{2g})$ في الطيف الموازي. الحزمتان اللتان في الطيف العمودي ترجعان إلى الانتقالين $^4E \longrightarrow {}^4T_{2g}$, $^4E \longrightarrow {}^4T_{1g}$. الانتقال $^4A_{2g} \longrightarrow {}^4A_{2g}({}^4T_{1g})$ غير مسموح به على أساس قواعد الاختيار.

الباب الخامس

المدارات الجزيئية

نظرية المدارات الجزيئية

MOLCULAR ORBITAL THEIRL

في نظرية المدارات الجزيئية، تعتبر ألكترونات التكافؤ مرتبطة بجميع الأنوية التي في الجزيء، أي أن المدارات الذرية لجميع الذرات الموجودة في الجزيء يجب أن تتجمع معا أو تتحد معا لتكوين ما يسمى بالمدارات الجزيئية.

يمكن اعتبار الألكترونات جسيمات أو موجات، نتيجة للطبيعة المزدوجة لها، وبالتالي يمكن وصف الألكترون في ذرة ما على أنه يحتل مداراً ذرياً، كما يوصف بدالة الموجة، ϕ التي هي حل لمعادلة شرودينجر الموجبة. وكما يقال عن الذرة إن الألكترونات فيها توجد في مدارات ذرية، يقال عن ألكترونات الجزيء أنها تحتل مدارات جزيئية Molecular Orbitals). دوال الموجات التي تصف المدارات الجزيئية يمكن الحصول عليها باستخدام التقريب الشائع والمعروف بـ «الاتحاد الخطي للمدارات الذرية» (Linear Combination of Atomic Orbitals) والذي يختصر إلى (LCAO). هذه الاتحادات الخطية بالنسبة للجزيئات المعقدة يستحسن أن تدرس من خلال نظرية المجموعة والتماثليات.

٥ - ١ . جزيء الهيدرجين

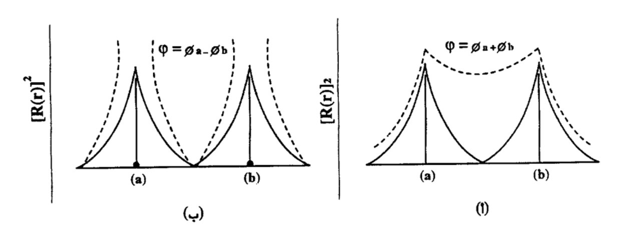
إن أبسط جزيء هو جزيء الهيدروجين حيث تتحد ذرتان من الهيدروجين لتكوين الجزيء. ذرة الهيدروجين تملك الكتروناً واحداً في المدار $1s^1$. معنى ذلك أن دالة الموجة للألكترون الأول ϕ_a، على الذرة

H_a، ودالة الموجة للألكترون الذي على الذرة H_b، أي ϕ_b يتحدان اتحاداً خطياً. هناك احتمالان فقط للاتحاد الخطي، وهما:

$$\Psi_\sigma = c_1 \phi_a + c_2 \phi_b$$

$$\Psi_\sigma^* = c_1 \phi_a - c_2 \phi_b$$

وذلك حتى نحصل على نفس العدد من المدارات الجزيئية مساوياً لعدد المدارات الذرية الداخلة في الاتحاد. الشكل ٥ - ١ - أ، يبين العلاقة بين الجزء القطري من دالة الموجة والمسافة بين نواتي الذرتين Ha و Hb. في حالة الاتحاد الموجب، نلاحظ وجود أعلى كثافة ألكترونية بين النواتين. الشكل ٥ - ١ - ب. يبين حالة الاتحاد السالب بين دالتي الموجتين، حيث يوجد أدنى كثافة، إذا وجدت، بين النواتين. المعامل c_1 يبين مدى مساهمة دالة الموجه ϕ_a في تكوين المدارات الجزيئية، والمعامل c_2 لمدى مساهمة الدالة الأخرى. بالطبع في حالة جزيء الهيدروجين، حيث الذرتان متساويتان



شكل ٥ - ١

فإن $c_2 = c_1$. الدالة $\Psi = N(\phi_a + \phi_b)$، يجب أن تعدل (Normalized)، أي أن:

$$N^2 \int (\phi_a + \phi_b)_2 \, d\tau = N^2(\int \phi_a^2 d\tau + \int \phi_b^2 d\tau + 2 \int \phi_a \phi_b \, d\tau) = 1$$

حيث N هو معامل التعديل. وطالما أن المدارين الذريين ϕ_a , ϕ_b اللذين اتحدا خطيا يفترض أنهما معدلان، إذن: $\int \phi_a^2 d\tau = \int \phi_b^2 d\tau = 1$

أما التكامل:

$$\int \phi_a \, \phi_b \, d\tau$$

فيعرف بـ «تكامل التداخل» (Overlap Integral)، ويرمز إليه S_{ab}.

بناء على ذلك فإن:

$$N^2 = 1/(2 + 2\, S_{ab})$$

و

$$N = \pm \sqrt{\frac{1}{2 + 2S_{ab}}}$$

في كثير من الحالات يهمل التداخل الذري، أي أن $S_{ab} = O$، ومن ثم تصبح

$$N = \sqrt{\frac{1}{2}}$$

ويصبح المدارات الجزيئيان، أي دالتا الموجتين للمدارين الجزيئيين، هما:

$$\Psi_\sigma = (1/\sqrt{2}) \, (\phi_a + \phi_b)$$

$$\Psi_\sigma^* = (1/\sqrt{2}) \, (\phi_a - \phi_b)$$

من النظرة الأولى قد يبدو غريباً إهمال تكامل التداخل، الذي يعتبر مقياساً للتداخل بين المدارين الذريين ϕ_a, ϕ_b، كما أن قيمته العددية تتراوح بين الصفر والوحدة (Unity). مع ذلك فقد تبين أن هذا الإهمال الذي

يُسَوّغ رياضيا، يؤدي إلى نفس النتائج التي يحصل عليها حينما تظل قيمة تكامل التداخل موجودة، على الأقل طالما يكون الاهتمام منصباً على الطاقات النسبية، والكثافة الألكترونية ورتبة الروابط.

هذه الثوابت $1/\sqrt{2}$ في دالة الموجة الجزيئية السابقة هي المعامل c.

من المهم الآن تحديد الحدود القصوى لطاقة تلك المدارات الجزيئية. يتم ذلك من خلال استخدام معادلة شرودنجر كما يلي: معادلة شرودنجر بعد إعادة ترتيبها تصبح:

$$[V - \frac{h^2}{8\pi^2 m}(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\sigma^2\Psi}{\partial z^2}]\Psi \ = E\Psi$$

الجانب الأيسر من المعادلة يمكن اعتباره تأثيراً أو فعل معامل يسمى «معامل هاميلتون» (Hamiltonian Operator) على دالة الموجة Ψ، التي هي الآن دالة موجة جزيئية، أي لمدار جزيئي MO. هذه المعادلة تكتب عادة في الصورة:

$$H\Psi \ = \ E\Psi$$

حيث H هو معامل هاميلتون. وكما هو الحال مع دالة الموجة الذرية، فإن دالة الموجة الجزيئية MO يمكن أن تكون موجبة أو سالبة، كما أن Ψ^2 كمية تتناسب مع الكثافة الألكترونية. فإذا ضربنا جانبي المعادلة السابقة في Ψ، وأجرينا تكاملاً على الحيز الكلي، نحصل على:

$$\int \Psi H \Psi d\tau = \ E \int \Psi^2 d\tau$$

حيث $d\tau \ = \ dx\ dy\ dz$ بإعادة ترتيب المعادلة السابقة، إذن

$$E = \frac{\int \Psi H \Psi d\tau}{\int \Psi^2 d\tau}$$

تسمى هذه الطريقة «طريقة التغير» (Variation Method).

بالتعويض عن Ψ بقيمتها: $\Psi = c_1\phi_a + c_2\phi_b$

نحصل على:

$$E = \frac{\int c_1\phi_a + c_2\phi_b)H(c_1\phi_a + c_2\phi_b)d\tau}{\int (c_1\phi_a + c_2\phi_b)^2 d\tau}$$

$$= \frac{\int (c_1\phi_a H c_1\phi_a + c_1\phi_a H c_2\phi_b + c_2\phi_b H c_1\phi_a + c_2\phi_b H c_2\phi)d\tau}{\int c_1^2\phi_a^2 + 2c_1c_2\phi_a\phi_b + (c_b^2\phi_b^2 d\tau}$$

$$= \frac{c_1^2 \int \phi_a H\phi_a d\tau + 2c_1c_2 \int \phi_a H\phi_b d\tau + c_2^2 \int \phi_b H\phi_b d\tau}{c_1^2 \int \phi_a^2 d\tau + 2c_1c_2 \int \phi_a\phi_b d\tau + c_2^2 \int \phi_b^2 d\tau}$$

فإذا اعتبرنا، للتبسيط، أن:

$$H_{aa} = \int \phi_a H\phi_a d\tau$$

$$H_{bb} = \int \phi_b H\phi_b d\tau$$

$$H_{ab} = \int \phi_a H\phi_b d\tau$$

$$S_{aa} = \int \phi_a^2 d\tau$$

$$S_{bb} = \phi_b^2 d\tau$$

$$S_{ab} = \int \phi_a\phi_b d\tau$$

إذن تصبح قيمة الطاقة E، كما يلي:

$$E = \frac{c_1^2 H_{aa} + 2c_1c_2 H_{ab} + c_2^2 H_{bb}}{c_1^2 S_{aa} + 2c_1c_2 S_{ab} + c_2^2 S_{bb}}$$

من المهم تعيين أدنى طاقة، تقابل المعادلتين التاليتين:

$$(\frac{\partial E}{\partial c_1})_{c_2} = 0 \qquad (\frac{\partial E}{\partial c_2})c_1 = 0$$

بالتفاضل، نحصل على : المعادلتين التاليتين:

$$c_1 (H_{aa} - ES_{aa}) + c_2 (H_{ab} - ES_{ab}) = 0$$

$$c_1 (H_{ab} - ES_{ab}) + c_2 (H_{bb} - ES_{bb}) = 0$$

وهـذه المعـادلات تـسـمـى "Seqular Equations". الحـلـول لـهـاتـين المعادلتين يعبر عنه على ضوء ما يعرف بالمحددات (Secular Determinant)، أي:

$$\begin{vmatrix} H_{ab} - ES_{aa} & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{bb} - ES_{bb} \end{vmatrix} = 0$$

يسمى كل من H_{bb}, H_{aa} التكامل الكولومي (Coulomb Integral)، وهو تقريبا طاقة الألكترون في مدار التكافؤ الذري، أي الألكترون في الذرة الخاصة به، α ، ومن ثم يمكن كتابة.

$$H_{aa} = \alpha_1 \ , \ H_{bb} = \alpha_2$$

أما الترم H_{ab}، فيسمى تكامل التبادل (Exchange Integral)، وهو يمثل طاقة التبادلية بين المدارين الذريين، أي بين الألكترون الأول ونواة الذرة الثانية، والألكترون الثاني ونواة الذرة الأولى، β. لكل من α وβ قيم سالبة.

كما سبق أن ذكرنا فإن كلًا من دالتي الموجتين ϕ_a , ϕ_b معدلتان، ومن ثم:

$$S_{aa} = \int \phi_a^2 d\tau = S_{bb} = \int \phi_b^2 d\tau$$

وبالتعويض عن ذلك في معادلة المحددات، فإن المعادلة تختزل إلى

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = 0$$

للتبسيط جعلنا $S = S_{ab}$.

في حالة جزيء من ذرتين متشابهتين مثل جزيء الهيدروجين، أو أيون جزيء الهيدروجين، فإن:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$$

وهكذا فإن معادلة المحددات تصبح:

$$(\alpha - E)^2 = (\beta - ES)^2$$

هذه المعادلة الأخيرة تربيعية، ولذا يكون لها حلان:

$$\alpha - E = -(\beta - ES)$$

أو

$$E_\sigma = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

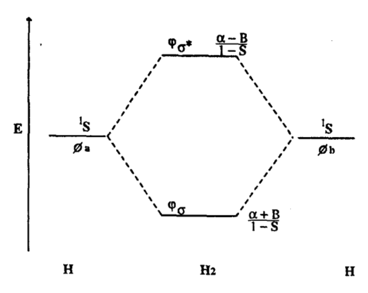
و

$$\alpha - E = (\beta - ES)$$

أو

$$E_{\sigma^*} = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

وهكذا يتكون مداران جزيئيان من الاتحاد الخطي للمدارين الذريين، أحدهما له طاقة أقل من طاقة كل من الذرتين على حدة، ويسمى المدار الجزيئي الرابط، وهو في هذه الحالة من نوع σ ويكون الرسم التخطيطي،



شكل ٥ - ٢. مستويات طاقة الجزيء H_2

أو البياني للمدارات الجزيئية لجزيء الهيدروجين، كما في الشكل التالي (شكل ٥ - ٢).

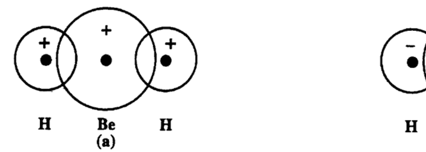
٥ - ٢. جزيئات ثلاثية الذرة

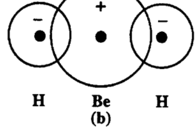
سنأخذ على سبيل المثال، جزيء BeH_2، وهو أبسط جزيء ثلاثي للذرة. هذا الجزيء كما نعرف، جزيء خطي. ولكي نعين الرسم البياني للمدارات الجزئية لهذا الجزيء، فإن علينا أن نخلط مدارات التكافؤ الذرية البريليوم المركزية، مع الاتحادات الخطية لمدارات التكافؤ الذرية لذرتي الهيدروجين، المدارات الذرية المستخدمة في هذه الحالة إذن هي المدارات 2p, 2s لذرة البريليوم، والاتحادات الخطية للمدارين 1s لذرتي الهيدروجين.

بحسب تماثليات المدارات الذرية، يوجد فقط بعض اتحادات خطية محددة للمدارات الذرية يمكنها تكوين مدارات جزيئية رابطة. في الشكل ٥ - ٢ يلاحظ أن المدار 2s لذرة Be يمكنه الاتحاد مع الاتحاد الخطي الموجب لمداري الهيدروجين أي $(\phi_{1sa} + \phi_{1sb})$. ويكون المدار الجزيئي في شكل ٥ - ٣ (a):

$$\Psi = c_1\phi_{2_{sa}} + c_2(\phi_{1_{sa}} + \phi_{1_{sb}})$$

هو المدار الجزيئي الرابط، أما المدار الذي في شكل ٥ - ٣ - b، فهو مدار ضد الربط. من نوع: $\Psi^* = c_3\phi_{2_s} - c_4(\phi_{1_{sa}} + \phi_{1_{sb}})$. أما في

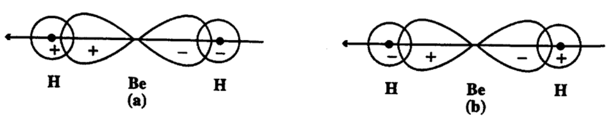




شكل ٥ - ٣. اتحاد المدارات في جزيء BeH_2

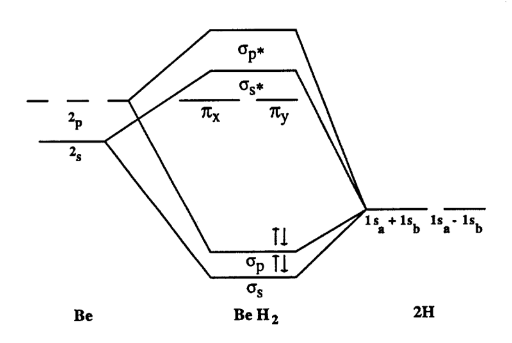
شكل ٥ - ٤ نلاحظ إمكانية تكوين المدار الجزيئي الرابط σ، باستخدام المدار الذري $2p_z$. لقد اعتبرنا أن محور الرابطة هو المحور z، إن معنى ذلك أن المدارين p_y وp_y هما مداران من نوع π، ولكنهما في هذه الحالة غير رابطين (Nonbonding) وذلك لعدم وجود روابط π على ذرتي الهيدروجين.

المدار الجزيئي $\Psi = c_1\phi_{2_{p_z}} + c_2(\phi_{1_{s_a}} + \phi_{1_{s_b}})$، المبين في شكل ٥ - ٤ (a)، هو مدار ربطي، بينما المدار $\Psi = c_3\phi_{2_{p_z}} - c_4(\phi_{1_{s_a}} - \phi_{1_{s_b}})$ في شكل ٥ - ٤ (b)، فهو مدار ضد الربط. هذه المدارات الجزيئية الأربعة، تمثل



شكل ٥ - ٤. اتحاد المدارات في جزيء BeH_2

الاتحادات الخطية الممكنة بين مدارات التكافؤ لذرة البريليوم، مع اتحادات مَداريْ التكافؤ لذرتي الهيدوجين. هذه المدارات الجزيئية مبينة في شكل ٥ - ٥، حيث وضعت الكترونات التكافؤ في المستويات المناسبة. الاتحادات الخطية لمداري ذرتي الهيدروجين، تكون أقل طاقة من مدارات البريليوم، وذلك لأن الهيدروجين أكثر كهربية سالبية من البريليوم. وهكذا نتوقع أن تقضي الالكترونات وقتا أطول بالقرب من ذرتي الهيدروجين عنه بالنسبة لذرة البريليوم، أو بكلمات أخرى، المدارات الجزيئية الرابطة تساهم فيها مدارات الهيدروجين أكثر من مساهمة مدارات البريليوم.

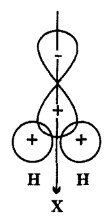


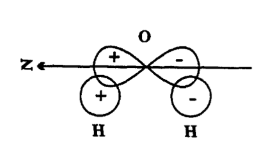
شكل ٥ - ٥. الرسم البياني لمستويات طاقة المدارات الجزيئية لجزيء BeH_2

٥ - ٣. جزيء الماء H_2O

هذا هو المثال الثاني للجزيئات ثلاثية الذرات. وكما نعرف فهو جزيء من النوع الزاوي. يأخذ شكل حرف V. بسبب هذه الزاوية فإن مدارين من مدارات 2p لذرة الأوكسجين. يمكنهما تكون مدارات من نوع

سيجما σ. وكما نرى في شكل ٥ - ٦، فإن ذلك يجعل بناء الاتحادات الخطية المناسبة أكثر تعقيداً. لذلك، وبدلا من معالجة جزيء الماء، كما حدث مع جزيء BeH_2، فإننا سنستخدم تقنيات نظرية المجموعة والتماثليات الجزئية في معالجة جزيء الماء، وسنرى كم هي مفيدة وبناءة فكرة استخدام تلك التقنيات في تعيين الاتحادات الخطية من المدارات الذرية، التي تدخل في تكوين مختلف المدارات الجزيئية. ليس فقط مجرد سهولة تكوين الاتحادات الخطية المناسبة، ولكن كذلك الحسابات الكمية التي يمكن الحصول عليها والقيام بها باستخدام تلك التقنيات.





شكل ٥ - ٦. اتحادات المدارات في جزيء الماء

نحن تعرف أن مجموعة التماثل لجزيء الماء هي C_{2v}. وللفائدة فقد كتبنا جدول المميز لتلك المجموعة هنا (جدول ٥ - ١). بالطبع فإن مدارات التكافؤ لذرة الأكسجين تتحول مثل تماثليات لا تختزل معينة. في المجموعة C_{2v}. وبالرجوع إلى جدول المميز، أقصى اليمين نجد ما يلي.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	z^2 , y^2 , z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, Ry	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, Rx	yz

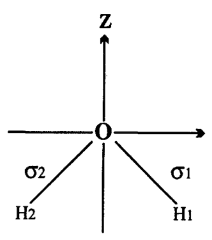
جدول (٥ـ ١) جدول المميز لمجموعة التماثل C_{2v}، التي يتبعها جزيء الماء.

- المدار 2s (في الجدول x^2 , y^2 , z^2) والمدار $2p_z$، لكل منهما الصفات التحويلية التي لنوع التماثلي A_1.
- المدار $2p_x$ يتحول مثل B_1.
- المدار $2p_y$ يتحول مثل B_2.

ولكي يتم تكوين المدارات الجزيئية فإن المدارات الذرية ذات الصفات التماثلية الملائمة هي فقط التي تتحد خطياً. الاتحادات الخطية للمدارات 1s لذرتي الهيدروجين يجب أن يكون لها نفس الصفات التحويلية (التماثلية) مثل النمط التماثلي A_1، وذلك لكي يتحد مع المدارين 2s و$2p_z$ لذرة الأوكسجين، أما لكي تتحد مع المدار $2p_x$ للأكسجين فلا بُدَّ أن يكون لها نفس الصفات التحويلية مثل B_1، ولكي تتحد مع المدار $2p_y$ فمن الضروري أن تكون سماتها التحويلية هي نفس سمات النمط التماثلي B_2،

٢ - الآن يمكن توليد الاتحادات الخطية للهيدروجين، ثم تكوين المدارات الجزئية باستخدام تلك التمثيلات التي لا تختزل، والتي حددناها من جدول المميز في الخطوة السابقة. ولكي يتم ذلك نرسم جزيء الماء، ونعين نظاماً إحداثياً محدداً لذرة الأكسجين. ذرتا الهيدروجين لا تحتاجان نظاماً إحداثيا لأن المدارات الوحيدة التي يمكنها أن تشارك هي المدارات 1s

وهي مدارات كروية التماثل (Spherically Symmetrical)، وحتى يمكن التمييز بين ذرتي الهيدروجين، ترقم الذرتان، كما في شكل ٥ - ٧.



شكل ٥ - ٧. إحداثيات ذرة الأوكسجين في جزيء الماء

نعتبر الرابطة $0\text{-}H_1$ هي σ_1 والرابطة $O\text{-}H_2$ هي σ_2.

٣- الخطوة التالية هي تحديد ما يحدث لكل من σ_1 و σ_2 تحت تأثير عمليات التماثل للمجموعة C_{2v}، حتى نحصل على جدول التحويلات (جدول ٥ - ٢).

٤- نعين المميز لكل عملية تماثل، وهو يساوي عدد الروابط σ التي لم تتغير أو لم يحدث لها إزاحة.

	E	C_2	$\sigma_{(xz)}$	$\sigma_{(yz)}$
σ_1	σ_1	σ_1	σ_1	σ_1
σ_2	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1

جدول (٥ - ٢) جدول التحويلات

وهكذا نحصل على التمثيل القابل للاختزال Γ_{red}، كما يلي:

	E	C_2	$\sigma_{(xz)}$	$\sigma_{(yz)}$
$\Gamma_{red} =$	2	0	2	0

٥ - يختزل هذا التمثيل القابل للاختزال، بالطريقة التي استخدمناها في الأبواب السابقة، وينتج عن ذلك الاتحاد الخطي للتمثيلات التي لا تختزل:

$$\Gamma_{red} = A_1 + B_1$$

٦ - الاتحاد الخطي لمدارات الهيدروجين 1s والتي تقابل التمثيل الذي لا يختزل A_1، يتكون بأخذ الروابط الأربعة التي في جدول التحويلات (جدول ٥ - ٢) ثم وضع المميز لكل عملية تماثل للنوع التماثلي A_1، على أنها معاملات لتلك الروابط، كما يلي:

$$\begin{array}{cccc} (+1)\sigma_1 & (+1)\sigma_2 & (+1)\sigma_1 & (+1)\sigma_2 \\ (+1)\sigma_2 & (+1)\sigma_1 & (+1)\sigma_2 & (+1)\sigma_1 \end{array}$$

الأرقام التي بين الأقواس هي التمثيلات التي لا تختزل لكل عملية تماثل، كما توجد في المميز للمجموعة C_{2v}. .

يعدل (Normalize) كل من الصفين السابقين، ينتج عن ذلك:

$$1/\sqrt{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$$

٧ - التمثيل الذي لا يختزل يحتوي كذلك على النمط التماثلي B_1. وللحصول على الاتحاد الخطي لمدارات روابط σ للهيدوجين، والتي تقابل النمط التماثلي B_1. نفعل كما في حالة A_1، فنحصل على:

$$\begin{array}{cccc} (+1)\sigma_1 & (-1)\sigma_2 & (+1)\sigma_1 & (-1)\sigma_2 \\ (+1)\sigma_2 & (-1)\sigma_1 & (+1)\sigma_2 & (-1)\sigma_1 \end{array}$$

الصف الأول يعطي الاتحاد الخطي (LCAO) المعدل:

$$(1/\sqrt{2})(\sigma_1 + \sigma_2)$$

والصف الثاني يعطي: $(1/\sqrt{2})(\sigma_1 + \sigma_2)$. كل من هذين الاتحادين الخطيين يوضحان أن مدارات 1s للهيدروجين ترتبط مع المدار $2p_x$ لذرة الأوكسجين. هذه النتائج ترتب في جدول، كما في الجدول التالي: جدول (٥ - ٣).

Irreducible representation	Oxygen orbitals	Hydrogen's LCAO's
A_1	2s	$(1//2)\ (\sigma_1 + \sigma_2)$
	$2p_x$	
B_1	$2p_x$	$(1//2)\ (\sigma_1 - \sigma_2)$
B_2	$2p_y$	———

من الجدول (٥ - ٣) نتبين أنه لأن المدارات 2s و$2p_x$ لذرة الهيدروجين، وكذلك الاتحاد الخطي الموجب لمدارات 1s للهيدروجين تملك التماثل A1، فإنها يمكن أن تختلط معا مكونة مدارات جزيئية بنفس التماثل A_1.

٨ - يمكن الآن حساب مستويات طاقة المدارات الجزيئية. وذلك بتحديد أو بناء المعادلات Secular وهي بالنسبة للتمثيلات اللامختزلة A_1 وB_1، تكون كما يلي:

$$\begin{array}{cccc} A_1 & 2s & 2p_z & \phi(H_{1s}) \end{array}$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - EG_{11} & H_{12} - EG_{12} & H_{13} - EG_{13} \\ H_{21} - EG_{21} & H_{22} - EG_{22} & H_{23} - EG_{23} \\ H_{31} - EG_{31} & H_{32} - EG_{32} & H_{33} - EG_{33} \end{vmatrix} = 0$$

$$B_1 \qquad 2p_x \qquad \phi(H_{1s})$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - EG_{11} & H_{12} - EG_{12} \\ H_{21} - EG_{21} & H_{22} - EG_{22} \end{vmatrix} = 0$$

أي ترم لـ G_{ij} حيث $i=j$ يساوي صفرا. في محددات A_1 فان $G_{12}=G_{21}=0$، وذلك لأن المدارات 2s و $2p_z$ لذرة الأوكسجين متعامدة (Orthogonal). الترمات القطرية H_{ij} (تكاملات التبادل، Exchange Integrals) يمكن حسابها باستخدام طرق فرضية، مثل تقريب ولفسبرج - هلمهولتز (Modified Wolfsberg-helmholz Approximation).

$H_{ij} = -FG_{ij}(H_{ii}xH_{jj})^{\frac{1}{2}}$. الترمات H_{ii} و H_{jj} هي التكاملات الكولومية، للمدارات الذرية، أما G_{ij} فهو تداخل المجموعة للمدار i مع المدار j، وثابت افتراضي، عادة ما يؤخذ على أنه يساوي ٢. إن تداخل المجموعة يختلف عن تداخل المدارات الذرية بأن نأخذ في اعتبارنا عدد الذرات المرتبطة بالذرة المركزية والتركيب الهندسي لهذه الذرات في جزيء الماء يوجد ذرتا هيدروجين ترتبطان بذرة الأوكسجين، والزاوية بينهما تساوي تقريباً ١٠٥ درجة. المحددات المبسطة، مبينة في المعادلات التالية:

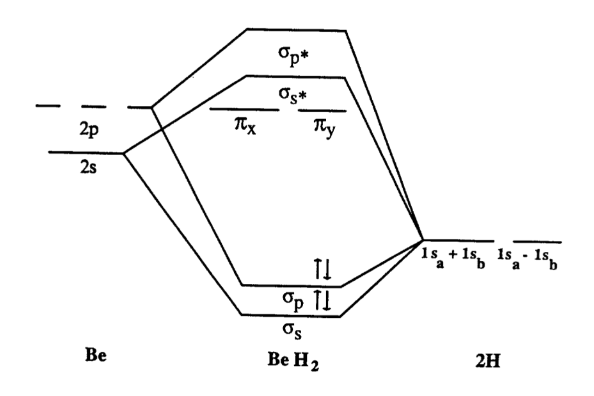
$$A_1 \qquad 2s \qquad 2p_z \qquad \phi(H_{1s})$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} - EG_{13} \\ H_{12} & H_{12} - E & H_{23} - EG_{23} \\ H_{31} - EG_{31} & H_{32} - EG_{32} & H_{33} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$B_1 \qquad 2p_x \qquad \phi(H_{1s})$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - EG_{12} \\ H21 - EG_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

حلول هذه المعادلات قد نحصل عليها بالطرق العادية. نتائج حلول المحددات A_1 وB_1 مبين في الشكل ٥ - ٨. المحدد A_1 هو محدد ٣ × ٣، ومن ثم له ثلاثة حلول. من الرسم البياني للمدارات الجزيئية (شكل ٥ - ٨) نرى أن أحدهم رابط والثاني غير رابط، ويوجد واحد فقط من A_1 مستوى ضد الربط. المحدد B_1 له حلان، أحدهما رابط والآخر ضد الربط. أما المدار الجزيئي B_2 فهو غير رابط (Non-bonding)، وذلك لعدم وجود اتحاد خطي (LCAO) للهيدروجين من نوع التماثل B_2.

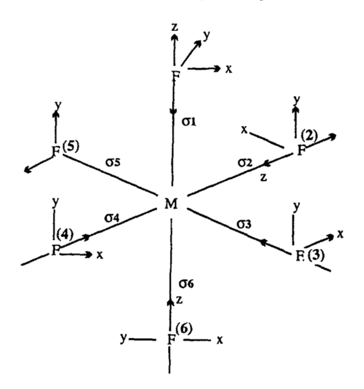


شكل ٥ - ٨. الرسم البياني للمدارات الجزيئية للماء

٥ - ٤.المدارات الجزيئية σ و π في المتراكب الأنيوني $[Mn F_6]^{3-}$

هذا المتراكب يوجد في التركيب البلوري للمركب MnF_3. وهو لا يتبع مجموعة التماثل الأكتاهيدرالي، ولكنه يتبع مجموعة التماثل D_{2h}، نظراً لعدم تساوي طول المحاور x، y و z. المطلوب تعيين المدارات الجزيئية من نوعي σ وπ، نظراً لأن ذرات الفلور، بالتحديد أيونات الفلوريد يمكن أن تستخدم المدار p_z في تكوين روابط σ، بينما المدارات p_x وp_y في تكوين مدارات جزيئية من نوع π.

١- ونرسم نظاماً احداثيا لهذا الجزيء، من خلال رسم أسهم على كل أيون فلوريد. ولنأخذ المدارات p_z لكل فلوريد على أنه هو الذي يدخل في تكوين الروابط سيجما، ومن ثم فإن المدارين p_x و p_y لكل أيون فلوريد هما اللذات يساهمان في تكوين المدارات الجزيئية π، وبالتالي فإن جميع المدارات p_z لأيونات الفلوريد الستة يجب أن تشير إلى أيون الفلز المركزي (شكل ٥ - ٩).



شكل ٥ - ٩. النظام الإحداثي للمتراكب $[MnF_6]^{3-}$

٢- المدارات التي يمكن أن تستخدم بالنسبة للأيون المركزي هي 3d، 4s و4p. بالرجوع إلى جدول المميز للمجموعة D_{2h}، نجد أن هذه المدارات تتبع التمثيلات المقابلة لها كما في الجدول التالي:

جدول ٥ - ٤. التمثيلات التي لا تختزل لمدارات الأيون المركزي

Representation	Metal orbital
A_g	4s, $3d_{x^2-y^2}$, 3 d_{z^2}
B_{3u}	$4p_x$
B_{2u}	$4p_y$
B_{1u}	$4p_z$
B_{1g}	$3d_{xy}$
B_{2g}	$3d_{xz}$
B_{3g}	$3d_{yz}$

٣- الخطوة التالية هي تعيين تأثر كل رابطة σ بكل عملية تماثل في المجموعة D_{2h}، ومن ذلك نحصل على جدول التحويلات (جدول ٥ - ٥).

جدول تحويلات المدارات سيجما. (جدول ٥ - ٥)

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
σ_1	σ_1	σ_1	σ_6	σ_6	σ_6	σ_6	σ_1	σ_1
σ_2	σ_2	σ_4	σ_2	σ_4	σ_4	σ_2	σ_4	σ_2
σ_3	σ_3	σ_5	σ_5	σ_3	σ_5	σ_3	σ_3	σ_5
σ_4	σ_4	σ_2	σ_4	σ_2	σ_2	σ_4	σ_2	σ_4
σ_5	σ_5	σ_3	σ_3	σ_5	σ_3	σ_5	σ_5	σ_3
σ_6	σ_6	σ_6	σ_1	σ_1	σ_1	σ_1	σ_6	σ_6

٤ - من جدول التحويلات يمكن تعيين المميز لكل عملية تماثل، ومن ثم نعين التمثيل القابل للاختزال. نلاحظ ان المميز يساوي عدد المدارات سيجما التي لم تتغير بعملية التماثل. التمثيل القابل للاختزال للمدارات سيجما هو:

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\Gamma\sigma$	6	2	2	2	0	4	4	4

هذا التمثيل يجب أن يختزل بالطريقة المعتادة، ليعطي:

$$\Gamma_\sigma = 3A_g + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$$

٥ - يضرب كل مميزات كل من هذه التمثيلات التي لا تختزل، كما هي في جدول المميز للمجموعة D_{2h}، في الصفوف الموجودة في جدول التحويلات والمقابلة لها، نحصل على الاتحادات الخطية للمدارات σ، والمكونة من مدارات أيون الفلوريد.

$$
\begin{array}{ll}
3A_g & 4(\sigma_1+\sigma_2)\ ,\ 4(\sigma_2+\sigma_4)\ ,\ 4(\sigma_1+\sigma_5) \\
B_{1u} & 4(\sigma_1-\sigma_6) \sim 4(\sigma_6-\sigma_1) \\
B_{2u} & 4(\sigma_2-\sigma_4) \sim 4(\sigma_4-\sigma_2) \\
B_{3u} & 4(\sigma_3-\sigma_5) \sim 4(\sigma_5-\sigma_3)
\end{array}
$$

٦ - بالرجوع إلى جدول ٥ - ٤ نجد أن كلاً من هذه الاتحادات الخطية لأيونات الفلوريد له تماثل مناسب تماماً ليتداخل مع أحد مدارات الفلز المركزي من ذات التماثل.

٧ - نعيد نفس الكرَّة بالنسبة للمدارات π، فقط نتذكر أن p_x و p_y هما اللذان سنجري عليهما عمليات التماثل. نحصل أولا على جدول التحويلات (جدول ٥-٦)

جدول ٥-٦. جدول تحويلات مدارات π.

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
x_1	x_1	$-x_1$	x_6	$-x_6$	x_6	$-x_6$	x_1	$-x_1$
x_2	x_2	x_4	$-x_2$	$-x_4$	x_4	x_2	$-x_4$	$-x_2$
x_3	x_3	x_5	$-x_5$	$-x_3$	x_5	x_3	$-x_3$	$-x_5$
x_4	x_4	x_2	$-x_4$	$-x_2$	x_2	x_4	$-x_2$	$-x_4$
x_5	x_5	x_3	$-x_3$	$-x_5$	x_3	x_5	$-x_3$	$-x_3$
x_6	x_6	$-x_6$	x_1	$-x_1$	x_1	$-x_1$	x_6	$-x_6$
y_1	y_1	$-y_1$	y_6	$-y_6$	$-y_6$	y_6	$-y_1$	y_1
y_2	y_2	y_4	$-y_2$	$-y_4$	$-y_4$	$-y_2$	y_4	y_2
y_3	y_3	y_5	$-y_5$	$-y_3$	$-y_5$	$-y_3$	y_3	y_5
y_4	y_4	y_2	$-y_4$	$-y_2$	$-y_2$	$-y_4$	y_2	y_4
y_5	y_5	y_3	$-y_3$	$-y_3$	$-y_3$	$-y_5$	y_5	y_3
y_6	y_6	$-y_6$	y_1	$-y_1$	$-y_1$	y_1	$-y_6$	y_6

من الجدول نحصل على التمثيل القابل للاختزال Γ_{red}، ويكون كما يلي:

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ_{red}	12	−4	−4	−4	0	0	0	0

حيث يختزل إلى:

$$\Gamma_{red} = 2B_{1g} + 2B_{2g} + 2B_{3g} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$$

٨- للحصول على الاتحادات الخطية لمدارات الفلوريد التي تستخدم في تكوين مدارات π، نضرب كل صف في جدول التحويل في المميز المقابل للتمثيل الذي لا يختزل. وبوضع هذه المعاملات نحصل على الاتحادات التالية:

$2B_{1g}$ $\quad 4(x_2 + x_4)\ ,\ 4(x_3 + x_5)$

$2B_{2g}$ $\quad 4(x_1 + x_6)\ ,\ 4(y_3 - y_5) \sim 4(y_5 - y_3)$

$2B_{3g}$ $\quad 4(y_1 - y_6) \sim 4(y_4 - y_1)\ ,\ 4(y_2 - y_4) \sim 4(y_4 - y_2)$

$2B_{1u}$ $\quad 4(y_2 + y_4)\ ,\ 4(y_3 + y_5)$

$2B_{2u}$ $\quad 4(x_3 - x_5) \sim 4(x_5 - x_3)\ ,\ 4(y_1 + y_6)$

$2B_{3u}$ $\quad 4(x_1 - x_6) \sim 4(x_6 - x_1)\ ,\ 4(x_2 - x_4) \sim 4(x_4 - x_2)$

٩- من تعديل الاتحادات نحصل على الاتحادات الخطية التالية:

B_{1g}: $(1/\sqrt{2})(x_2 + x_4)$ $(1/\sqrt{2})(x_3 + x_5)$

B_{2g}: $(1/\sqrt{2})(x_1 + x_6)$ $(1/\sqrt{2})(y_3 - y_5)$

B_{3g}: $(1/\sqrt{2})(y_1 - y_6)$ $(1/\sqrt{2})(y_2 - y_4)$

B_{1u}: $(1/\sqrt{2})(y_2 + y_4)$ $(1/\sqrt{2})(y_3 - y_5)$

B_{2u}: $(1/\sqrt{2})(x_3 - x_5)$ $(1/\sqrt{2})(y_1 + y_6)$

B_{3u}: $(1/\sqrt{2})(x_1 - x_6)$ $(1/\sqrt{2})(x_2 - x_4)$

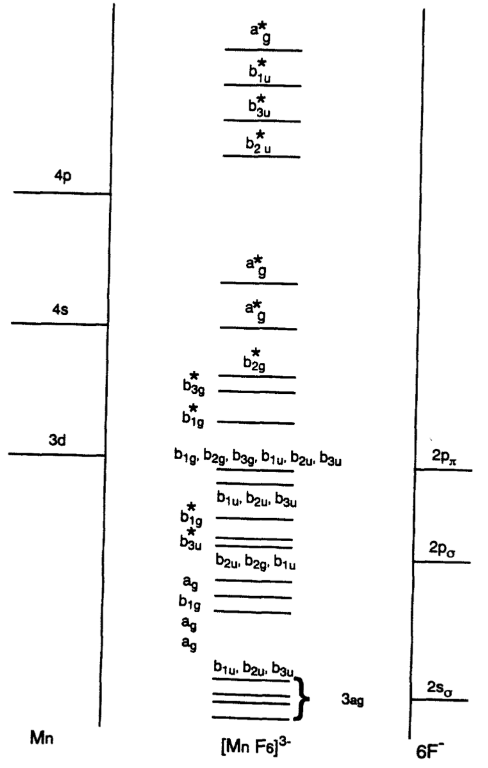
لقد أصبح لدينا الآن الاتحادات الخطية لمدارات أيونات الفلوريد والتي تملك التماثل المناسب حتى تتداخل، وتكون روابط مع مدارات أيون الفلز المركزي. هذه النتائج جمعناها في جدول ٥-٧.

جدول ٥-٧ المدارات الداخلة في تكوين روابط من كل من الفلز والمجموعات المعطية.

Representation	Ligand Orbitals
A_g	$(1/\sqrt{2})(\sigma_1 + \sigma_6); (1/\sqrt{2})(\sigma_2 + \sigma_4); (1/\sqrt{2})(\sigma_3 + \sigma_5)$
B_{3u}	$(1/\sqrt{2})(\sigma_3 - \sigma_5); (1/\sqrt{2})(x_1 - x_6); (1/\sqrt{2})(x_2 - x_4)$
B_{2u}	$(1/\sqrt{2})(\sigma_2 - \sigma_4); (1/\sqrt{2})(x_3 - x_5); (1/\sqrt{2})(y_1 + y_6)$
B_{1u}	$(1/\sqrt{2})(\sigma_1 - \sigma_6); (1/\sqrt{2})(y_2 + y_4); (1/\sqrt{2})(y_3 + y_5)$
A_{1g}	$(1/\sqrt{2})(x_2 + x_4); (1/\sqrt{2})(x_3 + x_5)$
A_{2g}	$(1/\sqrt{2})(x_1 + x_6); (1/\sqrt{2})(y_3 - y_5)$
A_{3g}	$(1/\sqrt{2})(y_1 - y_6); (1/\sqrt{2})(y_2 - y_4)$

١٠- دون الدخول في تفاصيل تكوين المحددات، التي تحتاج إلى فرض قيم مختلفة لتكامل التداخل، والتكامل الكولومي، إلى آخره، فإن هذا خارج

نطاق التماثل والمجموعة، نقول إن نتائج الحسابات أدت إلى الرسم البياني التالي لمستويات طاقة المدارات الجزيئية كما في شكل ٥-١٠.



شكل ٥-١٠. الرسم التخطيطي لمستويات طاقة المدارات الجزيئية في $[M_nF_6]^{3-}$

يلاحظ ما يلي:

١ في تعيين المميزات، كانت مساهمة المميز في حالة روابط σ، تساوي الصفر إذا تغيرت الرابطة، وواحداً إذا لم تتغير. أما في حالة روابط π، فإن المميز يساوي، بالإضافة إلى ما سبق، (-١) إذا انعكس السهم في مكانه. وهذا هو ما فعلناه في حالة التهجين (الباب الثالث).

٢ طاقة المدارات الذرية لأيونات الفلوريد أقل من طاقة المدارات الذرية لأيون المنجنيز الثلاثي، وذلك لأن الفلوريد أكثر سالبية كهربية.

٣ المدار $2p_z$ للفلوريد والذي يكوّن روابط سيجما، أكثر ثباتاً، أي أقل طاقة من المدارين $2p_x$ و $2p_y$ التي تكون روابط π.

٤ الألكترونات الموجودة في مدارات التكافؤ (٨ الكترونات لكل فلوريد، و٤ ألكترونات للمنجنيز) تسكّن في المستويات الجزيئية. وقد وجد أن الألكترونات الأربعة والتي لها أعلى طاقة موجودة في المدارات الجزيئية ضد الربط، والتي هي في الأساس مدارات 3d.

٥-٤ . المدارات الجزيئية σ للمتراكب الكاتيوني $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

سندرس هنا مركباً أخيراً، وليكن المتراكب الأيوني $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. لكننا سنحاول تبسيط المناقشة، بعيداً عن التفاصيل الكثيرة، طالما يهمنا أمران: الأمر الأول هو دور التماثل، ونظرية المجموعة في تكوين المدارات الجزيئية، بحسب نظرية المدارات الجزيئية، والأمر الثاني تبسيط أي مناقشة قدر ما نستطيع، دون الإخلال، بالطبع، بالمفاهيم العلمية. أما تفاصيل الحسابات المختلفة فيمكن لمن يريد الرجوع إليها في المراجع المتخصصة: حيث يستخدم تقريب هيكيل للمدارات الجزيئية (Huckel Approximation, HMO)، أو غيره.

المطلوب هو تعيين الرسم البياني لمستويات طاقة المدارات الجزيئية من نوع سيجما (σ) للمتراكب الأيوني $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

١- مدارات التكافؤ هي 3d, 4s, 4p. وبالتالي فنحن نحتاج إلى معرفة التمثيلات التي لا تختزل التي يتبعها كل من هذه المدارات في الجزيء الأيوني.

٢- هذا المتراكب الأيوني يتبع مجموعة التماثل O_h وبالتالي علينا أن نحتكم إلى جدول المميز للمجموعة O_h.

جدول المميز لهذه المجموعة، جزئياً كما يلي:

E_g	$(2z^2 - x^2 - y^2 , x^2 - y^2)$
T_{2g}	(xz, yz, xy)
A_{1g}	$x^2 + y^2 + z^2$
T_{1u}	x, y, z

إذن، فالمدارات $3d_{z^2}$ و $3d_{x^2-y^2}$ يتبعان معا التمثيل الثنائي E_g.

والمدارات $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{xy}$، الثلاثة تتبع التمثيل الثلاثي T_{2g}.

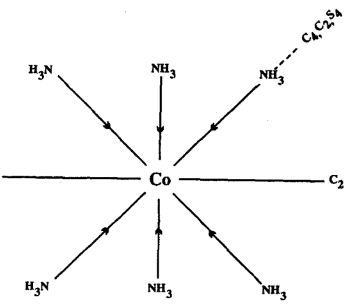
المدار 4s يتبع النمط التماثلي A_{1g}.

أما المدارات $4p_z$, $4p_y$, $4p_x$، فهي تتبع التمثيل الذي لا يختزل T_{1u}.

وهذه هي التمثيلات التي لا تختزل التي تتبعها مدارات التكافؤ لذرة الكوبالت أو أيون الكوبالت الثلاثي Co^{3+}.

٣- السؤال الآن حول مدارات المجموعات المعطية التي تحيط بأيون الكوبالت المركزي، والتي يمكن أن تستخدم في تكوين المدارات سيجما σ. علينا في هذه الحالة أن نعطي لكل رابطة بين أيون الكوبالت ومجموعة الأمونيا رقم و لتكن σ_1، σ_2، إلى آخره، أو أن

نرسم ستة أسهم كما فعلنا في حالة المدارات المهجنة (كما في شكل ٥-١١).



شكل ٥-١١. ستة أسهم تمثل الروابط σ في المتراكب $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

٤- هذه الروابط أو الأسهم الستة، تستعمل قاعدة لتمثيل مجموعة التماثل O_h. أي نعين جدول التحويلات كما فعلنا في المثال السابق، وسنترك ذلك للقارىء على أنه نوع من التمرين. وعلينا كما فعلنا في المثال السابق، أن نعتبر فقط الرابطة أو السهم الذي لا تحدث له إزاحة. إذا فعلنا ذلك نحصل على التمثيل القابل للاختزال للمجموعة O_h، وهو كما يلي:

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_{red}	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

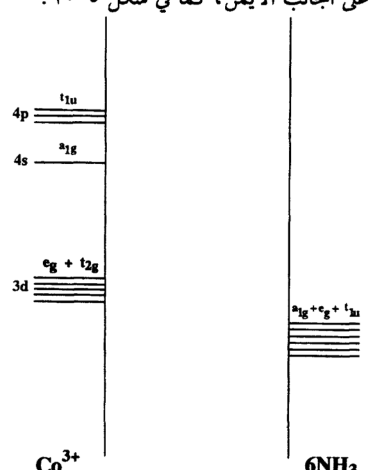
٥- الخطوة التالية هي أن نختزل هذا التمثيل القابل للاختزال إلى التمثيلات التي لا تختزل تماما كما فعلنا في الأبواب السابقة، باستخدام المعادلة:

$$a_i = \frac{1}{h}\sum_{R} g\chi_i(R)\ \chi(R)$$

ثم الرجوع إلى جدول المميز للمجموعة O_h. إذا قمنا بذلك نحصل على التمثيلات التي لا تختزل أو أنماط التماثلية التالية:

$$\Gamma'_{red} = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

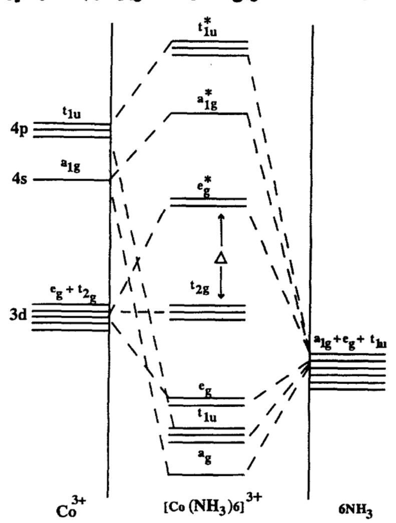
٦- لدينا الآن الأنماط التماثلية التي تتبعها مدارات التكافؤ للأيون المركزي، والأنماط التماثلية لمدارات مجموعات الأمونيا الست، والتي يمكنها تكوين روابط، أو مدارات جزيئية من نوع σ. هذه الزمرات من التمثيلات التي لا تختزل يجب أن ترسم على جانبي الرسم البياني لمستويات طاقة المدارات الجزيئية للمتراكب الأيوني، نضع زمرات الأيون المركزي على الجانب الأيسر وزمرات مجموعات الأمونيا على الجانب الأيمن، كما في شكل ٥-١٠.



شكل ٥-١٢. المدارات التماثلية للأيون المركزي ومجموعات الأمونيا في المتراكب الأيوني $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

يلاحظ من الشكل السابق (٥-١٢) وجود زمرة واحدة من المدارات توجد على جانب واحد من الرسم البياني، ولايوجد ما يقابلها على الجانب الآخر من المدارات التماثلية. هذه الزمرة T_{2g} من مدارات أيون الفلز المركزي، ولا يوجد ما يقابلها في زمرات المدارات التي تستخدمها المجموعات المعطية الست (الأمونيا في الحالة الراهنة).

إن معنى وجود زمرة من المدارات التماثلية على أحد الجانبين دون الآخر، هو أن هذه الزمرة من المدارات تظل كما هي مدارات غير رابطة (Non-bonding)، وتظل في نفس مستوى الطاقة دون تغيير. جميع الزمرات الأخرى من المدارات تتحد لتكوين مدارات جزيئية رابطة أو غير رابطة.



شكل ٥-١٣. مستويات طاقة المدارات الجزيئية في المتراكب $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

لقد بينت الحسابات أن الرسم البياني لمستويات الطاقة للمدارات الجزيئية لهذا المتراكب هو كما في شكل ٥-١٣. في المتراكب $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ يوجد ١٨ ألكترونا في المدارات التي نهتم بها. هذه الألكترونات تملأ المدارات الجزيئية الرابطة حيث يوجد ستة أزواج، ثم ثلاثة أزواج من الألكترونات في المدارات غير الرابطة (t_{2g}) والتي تخص في الأساس العنصر المركزي.

لو أننا اعتبرنا الانفصال الذي بين الزمرة t_{2g} وزمرة المستويات e_g^* يساوي Δ، تكون النتيجة مشابهة لما نحصل عليه من استخدام نظرية المجموعات المعطية.

الباب السادس

الاهتزازات الجزيئية

الاهتزازات أو الذبذبات الجزيئية

MOLECULAR VIBRATIONS

٦ - ١. مقدمة

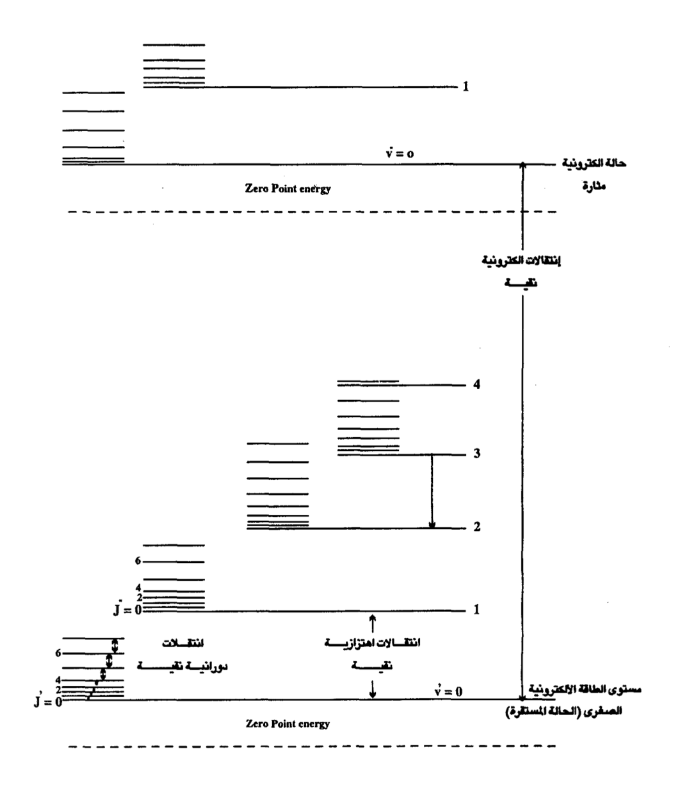
يمتلك أي جزيء ثلاثة أنواع من الطاقة الداخلية (Internal Energy). هذه الأنواع الثلاثة بحسب زيادة قيمها هي:

١ - طاقة دوران الجزيء ككل.

٢ - طاقة اهتزاز ذرات الجزيء معاً.

٣ - الطاقة الألكترونية الناتجة عن حركة الألكترونات في الجزيء.

ويرجع هذا التقسيم إلى حقيقة أن سرعة الألكترونات أكبر كثيراً من سرعة ذبذبة الأنوية (Nuclei)، وهذه الأخيرة بدورها أكبر بكثير من سرعة دوران الجزيء. ولما كانت مستويات الدوران متقاربة نسبيا من بعضها البعض فإن الانتقال بينها يحدث عند ترددات منخفضة (أي موجات طويلة)، وتظهر أطياف الدوران البحتة (Pure) في المدى بين ١سم$^{-١}$ (١٠$^{-٤}$ ميكرون،) و ١٠^{٢}سم$^{-١}$ (١٠^{٢} ميكرون) أما في حالة اهتزاز أو ذبذبة الجزيء، فإن الانفصال (Separation) بين مستويات طاقة الاهتزازات يكون كبيراً. ومن ثم يحدث الانتقال بينها عند ترددات عالية (أطوال موجية قصيرة) عما هو في حالة دوران الجزيء. نتيجة لذلك فإن أطياف الاهتزاز البحت تظهر في المنطقة الطيفية من ١٠^{٢} سم$^{-١}$ (١٠^{٢} ميكرون) إلى ١٠^{٤} سم$^{-١}$ (١ ميكرون). أخيراً فإن مستويات الطاقة الألكترونية تكون في العادة متباعدة عن بعضها، ولذا تظهر الأطياف الالكترونية بين ١٠^{٤} سم$^{-١}$ (١ ميكرون) و١٠^{٥} سم$^{-١}$ (١٠$^{-١}$ ميكرون). وهكذا فإن الأطياف الدورانية والاهتزازية



شكل ٦ - ١.مستويات الطاقة في جزيء ثنائي الذرة (المسافة الحقيقية بين مستويات الطاقة الألكترونية أكبر كثيرا. بينما تلك التي بين المستويات الدورانية أقل كثيراً مما يبدو في ذلك الشكل)

والألكترونية تظهر في منطقة الميكروويف (Microwaves)، والأشعة تحت الحمراء البعيدة والعادية ثم في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية من الطيف، على التوالي. ويبين شكل ٦ - ١ هذه الأنواع الثلاثة من الانتقالات.

يلاحظ وجود منطقة تسمى طاقة نقطة الصفر (Zero point energy) وهي توجد حتى عند درجة الصفر المطلق نتيجة للاهتزاز النووي. ومن المهم التنويه بأن هذه الانتقالات لا يمكن حدوثها جميعاً. ولكي نحدد أن هذا الانتقال أو ذاك يمكن حدوثه أو مسموح به (Allowed)، أو هو انتقال غير ممكن أو ممنوعا (Forebidden) يجب الرجوع إلى قواعد الاختيار Selection Rules. هذه القواعد بدورها يحددها تماثل الجزيء.

لقد أوضحنا في باب سابق كيفية استخدام التماثل الجزيئي في تناول وفهم الأطياف والحالات الألكترونية لأنواع مختلفة من الجزيئات. ولما كانت طاقة دوران الجزيء لا تتأثر بخواصه التماثلية، لذلك لن نتعرض للأطياف الدورانية. وفي هذا الباب سنتناول بالدراسة والتحليل الذبذبات الجزيئية والتي يطبق عليها التماثل وخواصه بطريقة خلاقة ومثمرة.

وحتى يمكن فهم وتخمين طيف الأشعة تحت الحمراء، أو طيف التذبذب لجزيء ما، فإننا بحاجة إلى الإجابة عن الأسئلة التالية:

١ - ما الانتقالات الطيفية المحتملة نظرياً.

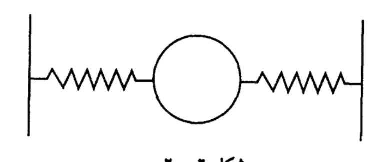
٢ - أي هذه الانتقالات يتوقع مشاهدتها بدرجة كافية من القوة (Intensity)؟ ومن ثم كم عدد حزم الامتصاص الطيفي (Absorption bands) المتوقع مشاهدتها؟

٣ - ما الترددات (أو الطاقة) التي تظهر عندها تلك الحزم الطيفية؟

وهذه الأسئلة بالطبع هي نفس الأسئلة بالنسبة لأي طيف امتصاص، وطالما أن أطياف الأشعة تحت الحمراء، والتي نحن بصددها تنتج عن الحركة الاهتزازية، أو تذبذب الذرات أو النويات في الجزىء، فإن علينا أن نتناول تلك الحركة الاهتزازية فيزيائياً.

٦ - ٢. المتذبذب التوافقي أو الهارموني واللاهارموني

إذا إمسكت كرة (أو أي جسم) بواسطة سلك زنبركي مثبت بين نقطتين، أو عند نهايتيه، كما في شكل ٦ - ٢، وحركت الكرة في اتجاه



شكل ٦ - ٢

إحدى النقطتين، فإنها تتحرك خطياً (أي على طول الخط الواصل بين النقطتين). إزاحة الكرة عن موضع توازنها يولد قوة حافظة (Restoring force) تعمل على إعادة الكرة إلى موضع التوازن. هذه القوة الحافظة تتناسب طردياً مع الإزاحة (Displacement). بحسب قانون هوك Hoock فإن:

$$f = kx \qquad (٦- ١)$$

حيث k ثابت يسمى ثابت القوة (Force constant)، أي القوة الحافظة في وحدة الإزاحة. ثابت القوة هذا مقياس لصلابة السلك، وكلما كان السلك صلباً كان الثابت k كبيراً.

إذا أزحنا الكرة ثم تركناها حرة، فإنها تقوم بحركة اهتزازية، أي أنها تتذبذب أو تهتز في حركة هارمونية بسيطة. فإذا طبق قانون هوك، فإن تردد هذه الحركة الاهتزازية يعبر عنه بالمعادلة التالية:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \qquad (٦-٢)$$

حيث ν التردد.

m كتلة الكرة أو الجسم.

فإن أردنا التعبير عن التردد بالعدد الموجي ($\bar{\nu}$، Wavenumber)، فإن المعادلة الأخيرة تصبح:

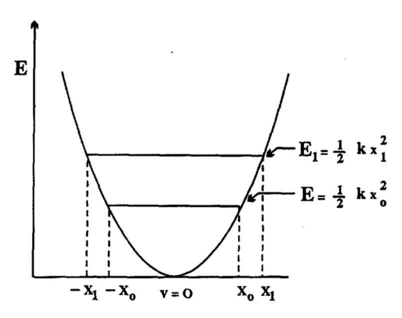
$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{m}} \qquad (٦-٣)$$

حيث c سرعة الضوء.

من المعروف أن الطاقة الكلية لأي جسم هي كمية ثابتة، فإذا أهملنا ما يفقد نتيجة للاحتكاك، فإنها عند أي لحظة تساوي مجموع طاقة الحركة (Kinetic Energy) وطاقة الوضع (أو الكمون) (Potential Energy). طاقة الوضع V عند النقطة x_1 نحصل عليها من تكامل المعادلة ٦ - ١، أي:

$$\begin{aligned} V &= \int_0^{x_1} f\,dx \\ &= \int_0^{x_1} kx\,dx \\ &= \frac{1}{2}kx_1^2 \end{aligned}$$

ويكون موضع التوازن حيث V = 0، أي حينما تساوي طاقة الوضع صفراً. والرسم التخطيطي لطاقة الوضع للمتذبذب



شكل ٦ - ٣.طاقة الوضع للمتذبذب الهارموني البسيط

الهارموني البسيط، دالة للازاحة يكون على شكل القطع (Parabola)، كما في شكل ٦ - ٣.

فإذا كانت الإزاحة الأولية للكرة إلى النقطة x_0، فإن طاقة الحركة عند هذه النقطة تساوي صفراً طالما أن الكرة لم تتحرك، وتكون الطاقة الكلية طاقة وضع، فإذا تركت الكرة حرة فإنها تتحرك إلى النقطة $-x_0$، حيث تصل إلى التوقف اللحظي مرة أخرى. عند هذه النقطة أيضا تكون طاقة الحركة مساوية للصفر. وبينما طاقة الوضع تساوي الصفر عند منتصف المسافة، فإن طاقة الحركة تكون أكبر ما يمكن، أي تكون الطاقة الكلية عبارة عن طاقة حركة فقط. الخط الأفقي، بالتالي يمثل مجموع طاقتي الحركة والوضع، ومن ثم يكون ثابتاً.

في هذا المتذبذب الهارموني التقليدي أو الكلاسيكي، تكون أي كمية من الطاقة ممكنة أو مسموح بها، طالما أن الطاقة الكلية تعتمد فقط على ثابت القوة ومقدار الإزاحة.

هذا النموذج التقليدي لا يطبق على الجسيمات متناهية الصغر، مثل الذرات والجزيئات، وذلك لأن النظام الجزيئي لا يوجد في حالة طاقة مستمرة (Contineous energy state)، ولكن في مستويات كمية محددة

الطاقة. من هنا فإن الحركة الديناميكية للجسيمات المتناهية الصغر تحتاج إلى ميكانيكا الكم (Quantum Mechanics) لدراستها. وبتطبيق ميكانيكا الكم في هذه الحالة فإن الطاقة الممكنة، على اعتبار أن المتذبذب من النوع الهارموني البسيط، هي:

$$E_v = (v + 1/2)\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \qquad (٤-٦)$$

حيث v عدد صحيح يساوي صفراً، ١، ٢، ٣. . . . . إلى آخره،
ويسمى العدد الكمي التذبذبي (Vibration quantum number)
E_v طاقة تذبذب الحالة المعينة.

فإذا عوضنا عن قيمة التردد من المعادلة ٦ - ٢، في المعادلة الأخيرة نحصل على:

$$E_v = (v + 1/2)h\nu \qquad (٥ - ٦)$$

وفي حالة التعبير بالعدد الموجي، تصبح المعادلة كما يلي:

$$E_v = (v + 1/2)hc\bar{\nu} \qquad (٦ - ٦)$$

والمعادلة الأخيرة تفيدنا بما يأتي:

١- طاقة المتذبذب الهارموني يمكن أن تأخذ فقط القيم الموجبة لنصف العدد الصحيح من الكم، أو من الكمية $h\nu$ ومضاعفاتها.

٢ - تكون المسافة بين مستويات طاقة التذبذب متساوية.

٣ - أقل طاقة ممكنة، أي قيمة الطاقة حينما تكون $v = 0$، هي $1/2h\nu$، ومن ثم فحتى عند درجة الصفر المطلق يوجد ما يسمى بـ «طاقة نقطة الصفر»، والتي تساوي نصف كمْ من الطاقة.

٥ - ٣ - ذبذبة أو اهتزاز جزيء ثنائي الذرة

الحركة الاهتزازية لجزيء ثنائي الذرة، يمكن تحليلها على اعتبار أن الجزيء يتكون من كرتين ترتبطان بسلك زنبركي. حينما يُشَدُّ للخارج كرتان أو جسيمان كتلتاهما m_1، m_2 يرتبطانِ معا بسلك زنبركي، ثم يُتْرَكان، فإن النظام يهتز بحركة هرمونية تقريباً. تردد هذا الاهتزاز على افتراض أنه تذبذب هارموني بسيط، معبراً عنه بالعدد الموجي، يعطي بالمعادلة.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (٦ - ٧)$$

هذه المعادلة مثل المعادلة ٦ - ٣، ولكننا استبدلنا الكتلة m بـ μ أو ما يسمى «الكتلة المختزلة أو المخفضة» (reduced mass) والتي تعرف بأنها:

$$\mu = \frac{m_1\, m_2}{m_1 + m_2}$$

كما هو واضح فإن باحلال كتلتي الجسيمين، m_1 ، m_2 بكتلة واحدة مفردة، أمكن التعبير عن حركة الجسيمين وكأنهما حركة جسيم مفرد. ومع ذلك، فإن طاقة الوضع لجزيء ثنائي الذرة حقيقي لا يمكن وصفها بصورة دقيقة بالمعادلة ٦ - ٧ والتي هي معادلة قطع مكافىء كامل. أما الحركة الحقيقية لجزيء ثنائي الذرة فهي حركة غير هارمونية إلى حَدّ ما، يمثلها منحنى مورس (Morse)، كما في شكل ٦ - ٤ (جـ). ويلاحظ أن هذا المنحنى ليس قطعا مكافئاً كاملًا، إلا في الجزء المقابل الطاقات المنخفضة.

طاقة مستويات الاهتزاز في المتذبذب غير الهارموني تكون عموما أقل من مثيلاتها في المتذبذب الهارموني، ويمكن التعبير عنها بالمعادلة التالية:

$$E_v = (v + 1/2)h\nu - (v + 1/2)^2 h\nu x_e + (v + 1/2)^3 h\nu y_e - \ldots \qquad (٦-٨)$$

حيث الثوابت x_e , y_e هي ثوابت عدم الهارمونية، وهي عادة صغيرة، كما أنها أعداد موجبة.

هذا الحيود عن التذبذب الهارموني يحدث في جميع الجزيئات، ويتعاظم كلما زاد العدد الكمي الاهتزازي. ومع هذا فإن افتراض التذبذب الهارموني يكون دقيقاً بدرجة كافية لبعض الأغراض، مثل وصف التذبذبات الأساسية.

٦ - ٤ قواعد الاختيار أو شروط امتصاص الأشعة تحت الحمراء Selection Rules

إن شروط امتصاص أو انبعاث الطاقة الاهتزازية لجزيء في المنطقة تحت الحمراء هي حدوث تغير في العزم ثنائي القطبية في أثناء الاهتزاز، أي أن الاهتزاز يجب أن ينتج إزاحة مؤقتة في مركز الثقل الكهربي. هذه هي القاعدة الأولى للاختيار. معنى ذلك أن شد أو انضغاط الجزيئات ثنائية الذرة من نوع (A_2) حيث تتشابه الذرتان، لن يمتص الأشعة تحت الحمراء، وذلك لأن العزم القطبي للجزيء لن يتغير في أثناء هذا الاهتزاز. بحسب تلك القاعدة فإن أي تغير في قيمة أو اتجاه العزم القطبي خلال التذبذب يؤدي إلى وجود قطب متذبذب (Oscillating Dipole) يمكنه التداخل (Interact) مع جزء أو عنصر (Component) من المجال الكهربي المتذبذب للأشعة تحت الحمراء، ومن ثم يمكن للجزيء أن يمتص تلك الأشعة.

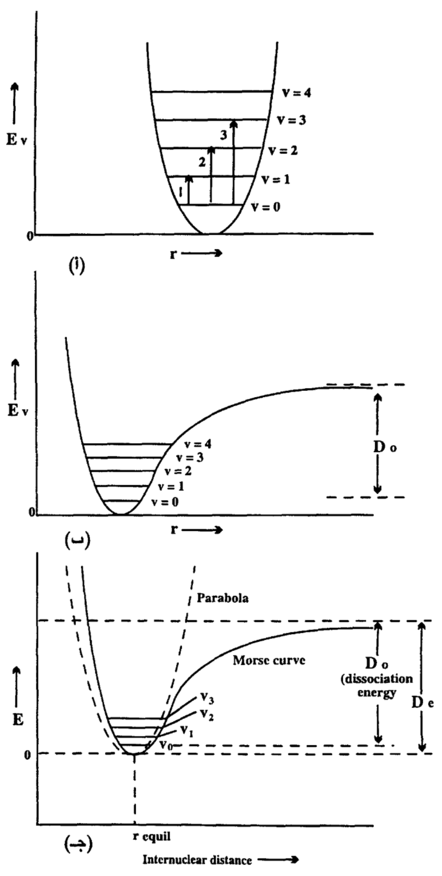
قاعدة الاختيار الثانية، هي في الأساس خاصة بالمتذبذب الهارموني، ولكنها تستخدم هنا حالة تقريبية فقط، وهي تنص على أنه في حالة امتصاص الأشعة فإن الانتقالات (Transitions) التي تحدث فقط هي تلك التي تحقق الشرط بأن $\Delta v = +1$. وهكذا فإن الانتقالات من $v = 0$ إلى $v = 1$ ومن $v = 1$ إلى $v = 2$، إلى آخره، هي انتقالات ممكنة الحدوث.

ولكن لأن جميع مستويات التذبذب تكون متساوية البعد عن بعضها فإن جميع الانتقالات تكون متراكبة على الانتقال $v = 0 - 1$ وتحدث بنفس الطاقة، أي عند نفس التردد. وهكذا فإن حزمة قوية واحدة هي التي تظهر، مقابلة للطاقة المطلوبة للانتقال من مستوى التذبذب في الحالة الأرضية (Ground State) $v=0$، إلى مستوى التذبذب الأول في الحالة المثارة الأولى (First Excited State). وهذا الاهتزاز $v = 0 - 1$ هو اهتزاز أو تذبذب أساسي (Fundamental vibration). بحسب قاعدة الاختيار السابقة فإن الإشعاع الذي طاقته تساوي الطاقة المبينة بالأسهم ٢، ٣ في شكل ٦-٤ - (أ)، لن يحدث انتقالات تذبذبية في الجزيء.

حتى في الحالات اللاهارمونية فإن الانتقالات من مستوى $v = 1$ إلى مستويات الاهتزازات الأعلى ليست مهمة. وذلك لأن معظم الجزيئات تكون في مستوى التذبذب $v = 0$ عند درجة حرارة الغرفة وما تحتها. ومع ذلك فإن لا هارمونية الجزيئات الحقيقية تسمح بوجود انتقالات من $v = 0$ إلى $v = 2$ و $v = 3$، المشار إليها بالسهمين ٢ و٣ في شكل ٦ -٤ - أ. الانتقال المشار إليه بالسهم ٢ يحدث عند تردد يساوي تقريباً ضعف التردد الأساسي ١، أما الانتقال المشار إليه بالسهم ٣ فيحدث عند تردد يساوي تقريباً ثلاثة أضعاف الانتقال الأساسي. يسمى الانتقالان ٢، ٣ بالترددين الاضافيين أو المضاعفين (Overtones)، الأول والثاني على التوالي. شدة التردد المضاعف الأول أقل من التردد الأساسي، وشدة الترد المضاعف الثاني أقل من الأول.

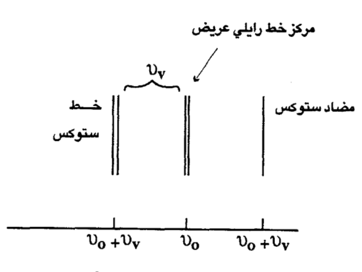
٦ - ٥. قواعد الاختيار لمطيافية رامان Selection Rules for Raman Spectra

مطيافية رامان تختص هي الأخرى بالانتقالات بين مستويات التذبذب ومستويات الدوران الجزيئية، وبهذا فهي تشبه مطيافية الأشعة



شكل ٦-٤ . (أ) متذبذب هارموني
(ب) متذبذب لا هارموني
(جـ) منحنى مورس ومقارنة بين الحالتين.

تحت الحمراء، وعلى الرغم من ذلك فالأصل في كل منهما يختلف تماماً عن الآخر. فامتصاص الأشعة تحت الحمراء ينتج عن الانتقالات بين مستويات التذبذب في الجزيء من الحالة الأرضية. هذه الانتقالات تظهر على شكل أطياف امتصاص في المنطقة تحت الحمراء. أما في مطيافية رامان، فيسقط على العينة شعاع من الضوء أحادي الموجة (Monochromatic)، بينما يلاحظ الضوء المشتت أو المبعثر (Scattered Light) بزوايا قائمة بالنسبة للضوء الساقط. فإذا تصادم «كم» (Quantum) من الضوء الساقط والذي تردده ν_0، وطاقته $h\nu_0$، مع جزيء ما، ثم تشتت دون تغير في تردده، فإن ذلك يسمى «تشتت رايلي» Rayleigh Scattering. من الممكن أيضا لـ «كم» ساقط أن يسبب انتقالا في الجزيء من خلال «الحث» (Induction) وللتبسيط نعتبر انتقالا من الحالة الأرضية إلى حالة التذبذب الأول (أي من $v = 0$ إلى $v = 1$) في جزيء ثنائي الذرة. فإذا كان فرق التردد بين 0–1 هو ν_v وفرق الطاقة بين هاتين الحالتين بالتالي هو $h\nu_v$. كم الضوء الذي يتشتت يكون تردده الآن، أي بعد إثارة الجزي، هو $\nu_0 - \nu_v$. وينتج عن ذلك ما يسمى «خط ستوكس» (Stokes Line) المبين في شكل ٦ – ٥. قيمة ν_v المقاسة تتشابه مع تردد الأشعة تحت الحمراء الذي يجب أن يثير هذا التذبذب إلى ما كان نشيطاً بالنسبة لمطيافية الأشعة تحت الحمراء، أو ما يسمى -Infrared active. الجزيء الذي في حالة التذبذب المثارة $v = 1$ يمكن أن يتصادم مع كم من الضوء الساقط، تردده ν_0. هذا الجزيء يمكنه العودة إلى الحالة الأرضية بإعطاء طاقته الإضافية إلى فوتون ضوئي ذلك الفوتون حيث يتشتت يكون تردده هو $\nu_0 + \nu_v$. خط الطيف الذي له ذلك التردد يطلق عليه «خط مضاد ستوكس» (Anti-stokes Line)، انظر شكل ٦ – ٥. ولما كان هناك أكثر من ميكانيكية (Mechanism) للعودة إلى الحالة الأرضية، فإن عدد الجزيئات في الحالة $v = 1$ يكون أقل من العدد الموجود في الحالة



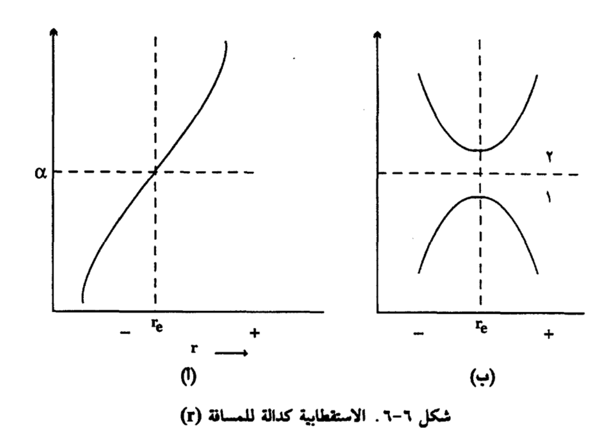
شكل ٦ - ٥. الخطوط التي تظهر في أطياف رامان

$v = 0$، ولذلك فإن شدة خط مضاد ستوكس تكون أقل بكثير عن شدة خط ستوكس. وهكذا تظهر ترددات التذبذب في مطيافية رامان كـ «إزاحة» عن التردد الأصلي تسمى «ازاحة رامان» (Raman Shift).

كما ذكرنا سابقاً فإن شروط الاهتزازات النشيطة في مطياف رامان، أو ما يسمى قواعد الاختيار، لا بد أن تختلف عن قواعد مطيافية الأشعة تحت الحمراء. ولكي يكون تذبذبٌ ما نشيطاً في مطياف رامان، فإن التغير في استقطابية الجزيء (Polarizability) بالنسبة للحركة الاهتزازية يجب ألا تساوي الصفر عند موضع الاتزان للتذبذب أو الاهتزاز العادي، أو:

$$(\partial\alpha/\partial r)_{r_e} \neq 0$$

حيث α هي الاستقطابية، r_e هي المسافة بطول الإحداثي العادي. إذا رسمت الاستقطابية مع المسافة من موقع الاتزان وكان الناتج ما يمثله الشكل ٦-٦-(أ)، يكون هذا التذبذب نشيطاً بالنسبة لرامان. أما إذا كان المنحنى يشبه ذلك الذي في شكل ٦-٦-(ب) (١ أو ٢) فإن $\partial\alpha/\partial r$ تساوي الصفر عند موقع الاتزان أو بالقرب منه، وبالتالي يكون هذا الاهتزاز غير نشيط بالنسبة لرامان. وكما يرى من شكل ٦-٦ فإن الاهتزاز



شكل ٦-٦. الاستقطابية كدالة للمسافة (r)

المرسوم في (أ) ينتج عن تغير ملحوظ في الاستقطابية في المنطقة التي حول موقع التوازن، أما شكل (ب) فيدل على عدم وجود تغير يذكر في الاستقطابية. لذلك فإن قاعدة الاختيار بالنسبة لمطياف رامان، غالباً ما ينص على ما يلي: لكي يكون اهتزاز ما نشيطاً بالنسبة لطيف رامان، يجب أن يحدث تغيراً في الاستقطابية في أثناء الاهتزاز.

ولكي نوضح الفرق بين شروط الاهتزازات النشيطة في كل من الأشعة تحت الحمراء ومطياف رامان، نأخذ جزيء CO_2 الخطى. لهذا الجزيء، ضمن اهتزازاته الأخرى، اهتزازان، أحدهما يسمى (شد تام التماثل) (Completely Symmetric Stretch) مبين في شكل ٦-٧ (أ) و(جـ) هما الحدود القصوى للشد أو انضغاط الجزيء في هذا التذبذب، بالنسبة للوضع التوازن (ب). ويقابلان نهايتي المنحنى (أ) في شكل ٦-٦، وهذا يعني أنهما تشكيلان أكثر استقطابية من (ب). هذا الاهتزاز بناء على قواعد الاختيار يكون نشيطاً بالنسبة للأشعة تحت الحمراء، وغير نشيط بالنسبة لمطيافية رامان. وعلى العكس من ذلك، فإن استقطابية الجزيء تتغير في

أثناء الشد اللاامتماثل (Antisymmetric Stretch) كما في شكل ٦-٦ (ب)، أي أنها لا تتغير، ومن ثم يكون هذا الاهتزاز غير نشيط بالنسبة لمطياف رامان، بينما هو نشيط بالنسبة للأشعة تحت الحمراء وذلك لأن العزم ثنائي القطبي يتغير.

شكل ٦-٧. بعض تذبذبات جزيء CO_2

ثمة تعميم مهم بالنسبة لدراسات الأطياف الخاصة بتعيين التركيبات المختلفة للجزيئات، تترتب على ذلك. هذا التعميم هو: في أي جزيء يحتوي على مركز تماثل، لا توجد خطوط أو حزم اهتزاز أساسية مشتركة في أطياف الأشعة تحت الحمراء وأطياف رامان. ومعنى ذلك أنه في الجزيء الذي يوجد به مركز تماثل فإن الاهتزازات الأساسية النشيطة في الأشعة تحت الحمراء تكون غير نشيطة في أطياف رامان، والعكس صحيح بالطبع.

٦-٦ عدد الاهتزازات في الجزيئات عديدة الذرات

Number of Vibrations in Polyatomic Molecules

للجزيء ثنائي الذرة، اهتزاز واحد ممكن، وهو الذي ينتج عن شد (Stretching) أو انضغاط (Compressing) المسافة التي بين الذرتين على طول

المحور الجزيئي. هذا التذبذب يسمى اهتزاز أو تذبذب شد تماثلي (Symmetric Stretching Vibration) وحتى يمكن تصنيف مختلف الاهتزازات الممكنة (شد، زاويّة في المستوى Bending in-plane، زاوية خارج المستوى Out-fo-plane) في الجزيئات المكونة من أكثر من ذرتين يجب تحديد أماكن الذرات بالنسبة لبعضها.

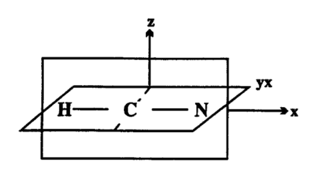
إذا كان لدينا ذرة واحدة في نظام إحداثي كارتيزي، فإن هذه الذرة يمكنها أن تتحرك في اتجاه المحور x باستقلال كامل عن حركتها في المحورين الآخرين z, y. وبنفس الطريقة يمكنها الحركة المستقلة في اتجاه كل من المحور y والمحور z. ويقال إن لهذه الذرة ثلاث درجات حرية Degrees of Freedum. فإذا كان لدينا جزيء يحتوي على عدد n ذرة يكون له 3n من درجات الحرية، أو بمعنى آخر إن التسكين أو التحديد التام لمواقع جميع الذرات يحتاج إلى 3n إحداثيات، ثلاثة إحداثيات لكل ذرة. تنقلات الجزيء بشكل كلي في الفراغ، أو بمعنى آخر موقع الجزيء أو موقع مركز الثقل في الفراغ يحدد بثلاث من درجات الحرية. ثلاث درجات أخر من درجات الحرية مطلوبة لتعيين اتجاه أو توجه الجزيء (Orientation) غير الخطي. وطالما أن حركات الجزيء الممكنة هي تنقلية (Translation) ودورانية Rotation واهتزازية، إذن يبقى لدينا عدد 3n-6 من درجات الحرية، بالنسبة للجزيء غير الخطي أو 3n-5 للجزيء الخطي، وهي التي تعين مواقع الذرات بالنسبة لبعضها البعض الآخر، أي الحركات الاهتزازية، ومن ثم ينتج عنها تغيير في أطوال الروابط أو في الزوايا داخل الجزيء. يطلق على هذه الـ 3n-6 أو 3n-5 اسم «الأوضاع الطبيعية للتذبذب أو الاهتزاز» Normal Modes of Virbation. وتعرف الأوضاع الطبيعية بأنها تلك التي تمثل الحركات المستقلة المتكررة في الجزيء باعتباره متذبذباً هارمونياً، كما أن مركز الثقل للجزيء لا يتغير مع الذبذبات المصاحبة للأوضاع الطبيعية.

إن اهتزاز جزيء ما يمكن تحليله إلى عدد من العناصر يساوي عدد درجات الحرية للاهتزازات. ويمكن القيام بهذا التحليل بعدد كبير من الطرق، تماما مثلما نحلل متجهاً (Vector) إلى ثلاثة عناصر بعدد كبير من الطرق. (عناصر متجهٍ ما تعين في العادة من خلال المساقط على محاور النظام الإحداثي العادي x, y, z، ولكن يمكن تعريفها أو تحديدها أيضا. بنفس القدر من خلال المساقط على أي نظام إحداثي دوراني (Rotating)، أو أي نظام آخر). وبالمثل هناك طريقة مفضلة لتحليل الحركة الاهتزازية للجزيء إلى عناصر (Components) أي ما يسمى «الاهتزازات الطبيعية» Normal Vibrations، أي الـ 3n-6 للجزيء غير الخطي و 3n-5 للجزيء الخطي. والتقنية التي تقوم بذلك هي ما يعرف باسم «التحليل الإحداثي الطبيعي» Normal Coordinate Analysis. وهذا التحليل يشمل حل مشكلة الميكانيكا التقليدية للتذبذبات الجزيئية على افتراض صورة خاصة من طاقة الوضع (عادة يستخدم نموذج مجال قوى التكافؤ حيث يفترض أن القوى التي تحفظ الجزيء في وضعه المستقر تشكل تلك القوى التي تعمل على خط كل رابطة والقوى الأخرى التي تعارض تغيير الزاوية بين الروابط المتجاورة). ومع أن نتائج هذه الحسابات تعطى ثوابت القوة وتدل بدقة على شكل كل تردد، إلا أنها ليست سهلة التعيين لأنها على وجه الخصوص تحتاج إلى معرفة قوى التجاذب والتنافر بين جميع أزواج الذرات بدلالة المسافة بين الذرات). على الرغم من ذلك هنالك ما يسمى «الاهتزازات التماثلية» Symmetry Vibrations أو الإحداثيات التماثلية Symmetry Coordinates. وهي من عدة وجوه، مشابهة للمدارات التماثلية وتعين بنفس الطريقة بواسطة استخدام معاملات المساقط Projection operators، وهي العملية التي لا تحتاج إلى أكثر من معرفة تماثل الجزيء. وما سيقال هنا، يعود إلى الإحداثيات التماثلية، أما التحليل الإحداثي الطبيعي، فيمكن الرجوع إليه في الكتب المتخصصة.

للجزيء الذي يحتوي على n ذرة يوجد 3n درجات حرية، كما ذكرنا سابقاً. ثلاث منها للتنقل، وثلاث لدوران الجزيء غير الخطي و 3n-6 للاهتزاز - ولما كانت الدرجات الـ 3n تعامل مرة واحدة معا، فإن الثلاثة الأولى والثانية (أو اثنتين في حالة الجزيئات الخطية)، والتي لن تغير المواقع النسبية للذرات تسمى عادة أوضاعاً غير أصيلة Non-genuine. ولذلك يوجد 3n-6 ذبذبات حقيقية أو أصيلة Genuine للجزيء غير الخطي، أو 3n-5 للجزيئات الخطية، وهي ما أطلق عليه الاهتزازات الطبيعية.

للجزيء ثنائي الذرة، حيث n = 2، 3n-5 = 1، يوجد اهتزاز أساسي واحد فقط، وهو بالضرورة اهتزاز شد (Stretching mode). وعموما في المركبات غير الحلقية والتي تتكون من n ذرة، يوجد عادة n-1 تذبذب شد، وذلك لوجود n-1 رابطة كل منها يمكنه القيام بعملية الشد بصورة مستقلة تماماً. وطالما أن مجموع الذبذبات الطبيعية للجزيء الخطي هو 3n-5، إذن يوجد 2n-4 ذبذبات زاويّة Bending. بناء على ذلك نتوقع أن يكون لجزيء HCN أربعة اهتزازات أساسية، منها ذبذبتي شد وذبذبتان زاويتان. وكما ذكرنا سابقا، في حالة الاهتزازات غير الهارمونية لا بد أن نتوقع وجود حزم طيفية أخرى تقابل انتقالات أخرى غير الانتقالات الأساسية، مثل المتضاعفات وكذلك الحزم التجميعية Combination bands والتي تنتج عن جمع أو طرح أزواج من الاهتزازات الأساسية.

وعلى سبيل المثال، طيف جزيء HCN يحتوي على عدد من الحزم الطيفية. الحزمتان اللتان عند التردد ٣٢٧٠سم$^{-١}$ و٢٠٨٥سم$^{-١}$، يقابلان اهتزازي الشد الأساسيين H – C، C ≡ N على التوالي. الترددان الزاويّان متحللان Degenerate، بمعنى أن لهما نفس الطاقة ومن ثم يظهران حزمة امتصاص طيفية واحدة. هذان الترددان مسؤولان معاً عن الحزمة الطيفية التي ترددها ٧٢٧سم$^{-١}$. وطالما أن هذين الاهتزازين يجب أن يقابلا انحناء



شكل ٦-٨

الزاوية ١٨٠° لجزيء H-C-N، فإن تحللهما يمكن التحقق منه على ضوء ما يلي. جزيء HCN يتبع المجموعة $C_{\infty v}$، وبالتالي يشمل عدداً لا نهائياً من مستويات التماثل الرأسية. الحركات الزاوية أو التي تسبب انحناء الجزيء في أي مستويين متعامدين هما تذبذبان مستقلان، ولكن كما هو واضح لهما نفس الطاقة. فإذا سكّن الجزيء في مستوى الورقة شكل (٦-٨) فإن الاهتزاز الزاوي إما أن يكون في مستوى الورقة (xz) أو عمودي على مستوى الورقة (yz).

الحزمة الطيفية الضعيفة التي عند ١٤٣٣سم$^{-1}$ هي المتضاعف الأول للتذبذب الزاوي (هارمونيا يتوقع ظهور هذا المتضاعف عند ٧٢٧ × ٢ = ١٤٥٤سم$^{-1}$)، أما الحزمة الضعيفة التي ترددها ٢٨٠٠سم$^{-1}$، فهي حزمة تجميعية لتذبذب الشد ($C \equiv N$).

لنأخذ مثالا آخر وليكن جزيء CO_2. هذا الجزيء مثل الجزيء السابق يتكون من ثلاث ذرات، وبالتالي نتوقع أربع اهتزازات طبيعية. اثنان منهما اهتزازي شد والآخران زاويان. الاهتزازان الأولان يمكن أن يرجعا إلى الإزاحة المبينة في الشكل ٦-٩-(أ) و٦-٩-(ب). في الشكل (أ) يؤدي الاهتزاز إلى إزاحة ذرتي الأكسجين بعيدا أو قريبا من ذرة الكربون، أي أن الجزيء يحتفظ بتماثله، ومن ثم يُطلق على هذا الاهتزاز اهتزاز شد تماثلي. ولأن في الجزيء مركز تماثل، وهذا الاهتزاز يحفظه كما هو،

O--- C--- O   O--- C--- O

(ا)   (ب)

υ_1 or υ_s υ_2 or υ_{as}

O— C —O

O— C —O
− + −

υ_2 or δ

شكل ٦ - ٩

وبالتالي لا يحدث أي تغيير في العزم ثنائي القطبية، فإن هذا الانتقال، أو الاهتزاز وكل مضاعفاته غير مسموح به، وبالتالي لا يظهر في الأطياف تحت الحمراء. الاهتزاز المبين في الشكل (ب)، هو أيضا اهتزاز شد، وذلك لأن أطوال الرابطة فقط هي التي تتغير طولا أو قصرا، لكن مع هذا نلاحظ أن إحدى الرابطتين تطول في الوقت الذي تقصر فيه الرابطة الأخرى. وهذا يعني أن الجزيء أثناء الاهتزاز يفقد التماثل، ومن ثم يكون له عزم ثنائي القطبية، أي يحدث تغيرا في العزم ثنائي القطبية أثناء الاهتزاز. هذا الشد يسمى شَدٌّ غير متماثل أو لا تماثلي، وهو نشيط في الأطياف تحت الحمراء. الاهتزازان الزاويان يقابلا الشكل (جـ) الذي يوضح تغير الزاوية (OCO). هذا التغير في الزاوية يؤدي بدوره إلى وجود عزم ثنائي القطبية أثناء الاهتزاز، رغم أن الجزيء في الأصل ليس له عزم ثنائي القطبية. ولأن الاهتزازين لا يختلفا إلا في الإتجاهات، تكون الطاقة لكل منهما متساوية ومن هنا فهما متحللان (Degenerate). وهكذا وبسبب التغير في العزم القطبي يكونا نشيطين في مطيافية تحت الحمراء، ويظهرا كحزمة طيفية واحدة. وكما سنرى فيما بعد فإن التماثل يساعد تماما على تخمين عدد التذبذبات المتحللة. وهكذا فإن طيف الامتصاص للأشعة تحت

الحمراء لجزيء CO_2 يحتوي على حزمتي امتصاص قويتين عند ٢٣٤٩سم$^{-1}$ نتيجة لاهتزاز الشد اللاامتماثل ν_3، أما الاهتزاز الزاوي المتحلل (Degenerate bending) فيظهر عند تردد ٦٦٧سم$^{-1}$، ويرمز له بالرمز ν_2. الاهتزاز الأساسي لجزيء CO_2، غير النشيط بالنسبة للأشعة تحت الحمراء، بينما يكون نشيطاً بالنسبة لأطياف رامان يظهر في المطيافية الأخيرة عند ١٣٤٠سم$^{-1}$، ويرمز له بالرمز ν_1. في الواقع فإن الحزمة الأخيرة هي عبارة عن ثنائي (Doublet) عالي الشدة، قمتيه (Peak) عند ١٢٨٦سم$^{-1}$ و ١٣٨٨سم$^{-1}$. هذا الانفصال ينتج عن ظاهرة تسمى «رنين فرمي» (Fermi Resonance). المتضاعف $2\nu_2$ $(2 \times 667 = 1334)$ و التذبذب الأساسي ν_1 يحدثان تقريباً عند نفس التردد، ومن ثم يتداخلان برنين ميكانيكي كمي. ومن هنا يرتفع تردد أحدهما بينما ينخفض تردد الآخر. ودالة الموجة التي تصف هذه الحالات تكون خليطاً من دالتي الحالتين الأصليتين (ν_1 و $2\nu_2$) اللتان تنشآن عن المتذبذب الهارموني التقريبي. وعلى ذلك لا نستطيع القول إن أحد الخطين يقابل ν_1 بينما الثاني يقابل $2\nu_2$، وذلك لأن كلًا منهما خليط من $\nu_1 + 2\nu_2$.

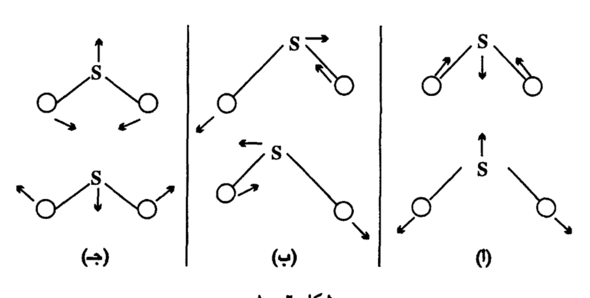
الرموز تستخدم للدلالة على ترددات الاهتزازات الأساسية، ويجب ألا يحدث خلط مع الرموز السابقة v_0 , v_1 , v_2، التي استخدمت للدلالة على مستويات الاهتزاز لأحد الأوضاع الأساسية في الجزيء. عموما تقسم الاهتزازات إلى مجموعات، المجموعة الأولى وتشمل الاهتزازات التماثلية ويعطي أعلى تردد لاهتزاز كامل التماثل رمز ν_1، والذي يليه يعطي رمز ν_2، وهكذا. حينما يتم إعطاء رموز لجميع الاهتزازات التماثلية، فإن أعلى تردد لتذبذب لا تماثلي يأخذ الرمز الذي يلي المجموعة الأولى، ويتبعه الرموز الأخرى مع تناقص قيمة التردد، وهكذا، يستثنى من ذلك الاهتزازات الزاوية في الجزيء الخطي والتي تأخذ الرمز ν_2. هناك اصطلاح عام آخر، حيث يرمز لاهتزازات الشد بالرمز ν، بينما يرمز للزاوية بالرمز

δ، والزاوية خارج المستوى (Out of plane bending) بالرمز π. عادة ما يضاف s أسفل رمز الاهتزازات التماثلية، وas لرمز الاهتزازات اللاتماثلية وd للتذبذبات المتحللة.

٦-٧ أنواع تماثل الاهتزازات الطبيعية

Symmetry Species of Normal Vibrations

سبق أن ذكرنا أن عدد حركات الجزيء هو 3n حيث n عدد ذرات الجزيء. ثلاث منها خاصة بالإزاحة، وثلاث ترجع إلى دوران الجزيء، ويكون باقي عدد حركات الجزيء غير الخطي 3n-6 أو 3n-5 للجزيء الخطي، تمثل الاهتزازات الأصيلة أو الطبيعية للجزيء. لكل من هذه الاهتزازات الطبيعية تردده الخاص. هذه الاهتزازات، وفي الحقيقة جميع حركات الجزيء الـ 3n، تحدث كل منها بشكل تماثلي، ومن ثم فإن بعضاً منها قد يكون متماثلا بالنسبة لجميع عمليات التماثل في الجزيء، بينما البعض الآخر يكون متماثلًا لعملية ما وغير متماثل لعملية أو عمليات أخرى، وهكذا. وعلى سبيل المثال، أحد الاهتزازات الطبيعية في جزيء SO_2 تكون كما في شكل ٦-١٠ (أ). نلاحظ أن هذا الاهتزاز متماثل



شكل ٦-١٠

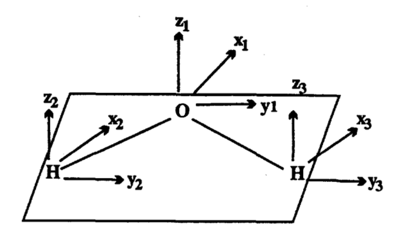
بالنسبة لعملية التماثل E، وكذلك لعمليات التماثل C_2، σ التي يحتويها الجزيء، بينما الاهتزاز الطبيعي المبين في شكل ٦-١٠(ب)، كما هو واضح لا يكون متماثلا لبعض تلك العمليات السابقة.

مهمتنا بالتالي تصبح هي كيفية تحديد نوع تماثل مختلف الاهتزازات الطبيعية أو الأساسية في الجزيء. هذه المهمة يمكن إنجازها تماماً باستخدام التماثل. وسنرى أيضا أن جميع حركات الجزيء، من إزاحية ودورانية إلى اهتزازية يمكن تعيين نوع تماثلها. كذلك سنرى أن تحديد عدد الاهتزازات الطبيعية النشيطة في الأطياف تحت الحمراء أو أطياف رامان، أو بمعنى آخر الاهتزازات التي ينطبق عليها شروط الامتصاص في نوعي الطيف السابقين، ومن ثم تكون نشيطة فيهما، وكذلك عدد الاهتزازات المتحللة هي مهمة التماثل.

دعنا نستخدم جزيء الماء نموذجاً للقيام بهذه المهمة. عدد الحركات الكلية في جزيء الماء H_2O هو $3n = 3 \times 3 = 9$، أي تسع حركات. عدد الاهتزازات الأساسية هو ثلاثة $(3n - 6 = 9 - 6 = 3)$. لكي نعين تماثل كل من هذه الاهتزازات، أو أياً من أنواع أو ضروب التماثل (Symmetry Species) تعود إليه تلك الاهتزازات، علينا أولاً أن نحدد مجموعة التماثل التي يتبعها الجزيء. جزيء الماء يتبع مجموعة التماثل C_{2v} وجدول المميز لهذه المجموعة هو كما يلي:

C_{2v}	E	C_2^z	σ_{xz}	σ_{yz}	
A_1	1	1	1	1	$z, \alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	−1	−1	R_z, α_{xy}
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y, α_{xz}
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x, α_{yz}

جدول المميز لمجموعة التماثل C_{2v}.



شكل ٦-١١. نظام إحداثي من ثلاثة متجهات على كل ذرة لجزيء الماء

الخطوة التالية هي أن نقيم نظاما إحداثيا على كل ذرة، أي أن نضع على كل ذرة ثلاثة متجهات موازية للإحداثيات z, y, x، كما في الشكل ٦-١١.

هذه المتجهات تستخدم قاعدة لاستنتاج التمثيلات المختزلة، بتطبيق عمليات التماثل الموجودة في الجدول على الجزيء، في القيام بعمليات التماثل على الجزيء فنحن عادة نحرك الإحداثيات، ولكن إذا تحركت الذرات نفسها فإن الإحداثيات على كل ذرة يحدث لها إزاحة لن تدخل أو تتحول (Trabsform) في نفسها أو في أي تجمع منها. وبهذا يكون المميز لمصفوف التحول في هذه الحالة يساوي صفراً. وكما سنرى لن نحتاج إلى تسجيل تحويلات الذرات التي يحدث لها إزاحة بواسطة عملية تماثل ما. بتطبيق عملية الذاتية، E، لن تحدث إزاحة لأية ذرة في جزيء الماء، وطالما أن كل ذرة عليها ثلاثة متجهات، فإننا بذلك نكون قد ولدنا مصفوفاً ٩ × ٩، كما في الجدول التالي:

E	x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2	x_3	y_3	z_3
x'_1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
y'_1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
z'_1	0	0	1	0	0	0	0	0	0
x'_2	0	0	0	1	0	0	0	0	0
y'_2	0	0	0	0	1	0	0	0	0
z'_2	0	0	0	0	0	1	0	0	0
x'_3	0	0	0	0	0	0	1	0	0
y'_3	0	0	0	0	0	0	0	1	0
z'_3	0	0	0	0	0	0	0	0	1

مصفوف التحويل لجزيء الماء (٩ متجهات) بتطبيق عملية الذاتية.

الأرقام التي على الرموز أعلى الجدول تدل على رقم الذرة، والشُرَطْ الموجودة تدل على الإحداثي بعد عملية التماثل. والأعداد التي في الجدول نحصل عليها كالمعتاد، وهكذا بتطبيق عملية الذاتية E على الجزيء فإن x_1 الجديد، الذي يرمز إليه x'_1، يتكون من ١ من x_1 السابق، أي قبل التحويل، أما y_1، z_1 فيتحولان إلى y'_1 و z'_1، حيث كل منهما يتكون من صفر x_1، وهكذا ينتج لدينا الأعداد ١ ، صفر، صفر، وهي الأعداد الثلاثة الأولى في العمود الأول للمصفوف. وطالما أن جميع الذرات تتحول إلى ذاتها، وليس من بينها أية ذرة تتحول إلى ذرة أخرى، ينتج لدينا بلوكات من الأصفار كما هو مبين في الجدول، ومن ثم يكون المصفوف مصفوفاً أحادياً رتبته ٩ . . المميز لهذا التحول هو ٩ . يمكن تسهيل هذه العملية بالتأكد من أن الذرات الثلاث ستتحول بالعملية الذاتية بنفس الطريقة، وبالتالي نحتاج فقط إلى أن نأخذ في اعتبارنا تحت المصفوف (Submatrix) الخاص بذرة واحدة والذي مميزه ٣. وبضرب هذا العدد في عدد الذرات (٣) نحصل على المميز الكلي لهذا التحويل أي ٣×٣ = ٩ .

عملية التماثل C_2^z تؤدي إلى تثبيت أو عدم تغير مكان ذرة الأكسجين وحدها، بينما يتغير كل من ذرتي الهيدروجين أماكنهما، ويكون لدينا أيضا مصفوف ٩ × ٩، كما في الجدول التالي:

C_2^z	x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2	x_3	y_3	z_3
x_1'	−1	0	0	0	0	0	0	0	0
y_1'	0	−1	0	0	0	0	0	0	0
z_1'	0	0	1	0	0	0	0	0	0
x_2'	0	0	0	0	0	0	−1	0	0
y_2'	0	0	0	0	0	0	0	−1	0
z_2'	0	0	0	0	0	0	0	0	1
x_3'	0	0	0	−1	0	0	0	0	0
y_3'	0	0	0	0	−1	0	0	0	0
z_3'	0	0	0	0	0	1	0	0	0

المميز لهذا التحويل هو −١. وبفحص هذا الجدول نتبين أن العناصر القطرية غير الصفرية جاءت فقط من تحويلات إحداثيات ذرة الأكسجين التي تدخل في ذاتها.

عملية التماثل σ_{xz} أيضا تثبت ذرة الأوكسجين فقط، ويكون المميز لهذا المصفوف +١. أما عملية التماثل σ_{yz} فتجعل الذرات الثلاث في أماكنها دون تغيير. ولما كانت الذرات تحول مثل بعضها تماما، يكون لدينا تحت مصفوف ٣ ٣، ويكون المميز لكل تحت مصفوف +١. وبضرب هذا المميز في عدد الذرات نحصل على مميز المصفوف وهو +٣. وهكذا نكون قد حصلنا على التمثيل المختزل، وهو:

	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_{red}	9	−1	+1	+3

نطبق المعادلة التالية (انظر صفحة ٩٨) لتعيين التمثيلات اللامختزلة:

$$a_i = \frac{1}{h}\sum_{R} g\chi_i(R)\ \chi(R)$$

حيث h تساوي ٤. نحصل على ما يلي باستخدام جدول المميز للمجموعة C_{2v}:

$$a_{A_1} = \frac{1}{4}[1(1)(9) + 1(-1)(1) \pm 1(1)(1) + 1(1)(3)] = \frac{12}{4} = 3$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{4}[1(1)(9) + 1(1)(-1) + 1(-1)(1) + 1(-1)(3) = \frac{4}{4} = 1$$

$$a_{B_1} = \frac{1}{4}[1(1)(9) + 1(-1)(-1) + 1(1)(1) + 1(-1)(3)] = \frac{8}{4} = 2$$

$$a_{B_2} = \frac{1}{4}[1(1)(9) + 1(-1)(-1) + 1(-1)(1) + 1(1)(3)] = \frac{12}{4} = 3$$

وهكذا فإن التمثيل المختزل Γ_{red} الذي استنتجناه باستخدام المتجهات وإجراء عمليات تماثل المجموعة التي يتبعها الجزيء، يمكن تحليله إلى التمثيلات اللامختزلة التالية:

$$\Gamma_{red} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

إذن هناك عدد تسع تمثيلات لا مختزلة لهذا الجزيء، وهي تقابل جميع حركات الجزيء. من هذه التمثيلات التسعة، يوجد ثلاثة تمثيلات لا مختزلة للانتقال وثلاثة أخرى لدوران الجزيء، ويتبقى ثلاثة تمثيلات لا مختزلة وهي الخاصة بالاهتزازات أو الذبذبات الأصيلة أو الأساسية أو الطبيعية لجزيء الماء. هذه التمثيلات اللامختزلة كما هو واضح من جدول المميز تقابل ما يطلق عليه «نوع التماثل» (Symmetry Kind) أو «ضرب التماثل»

(Symmetry Species)، وهي التي يرمز لها بالرموز A_1 , B_2 , T_1 إلى آخره، وقد نوقشت في الباب الثاني.

والسؤال الآن، أي هذه الأنواع من التماثل تعود أو يعود إليها الحركات الانتقالية أو الدورانية أو الاهتزازية للجزيء؟

نحن نعرف أن حركات انتقال الجزيء الثلاث تكون مع المحاور z, y, x، وبالتالي يمكن وصفها بأسهم في هذه الاتجاهات. أحيانا يرمز للحركات الانتقالية بالرموز (T_x، T_y و T_z) أو تستخدم الرموز z, y, x فقط في جداول المميز. في أي مجموعة تماثل فإن الحركات الانتقالية يكون لها نفس تحولات (Transformations) المحاور z, y, x، أما الحركات الدورانية فلها نفس التحولات التي يرمز لها بالرموز R_z , R_y , R_x في جداول المميز الخاص بتلك المجموعة.

بالرجوع إلى جدول المميز السابق الخاص بالمجموعة C_{2v} نجد أن R_x تحول مثل R_y , A_2 تحول مثل B_1 و R_2 تحول مثل B_2، أما T_x أو x فيحول مثل A_1 و y يحول مثل B_2 و z مثل B_1. بطرح هذه التمثيلات اللامختزلة من مجموع التمثيلات اللامختزلة السابقة:

$$\Gamma_{red} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$
$$Rot + Trans = - A_1 - A_2 - 2B_1 - 2B_2$$
$$\overline{2A_1 \qquad\qquad + B_2}$$

وبذلك نكون قد حددنا أنواع التماثل اللامختزلة الثلاثة التي تتبعها الاهتزازات الطبيعية النشيطة في الأطياف تحت الحمراء، وهي اثنتان من نوع A_1 وواحدة من نوع B_2.

وبالمثل إذا وجد في الجدول أي تغير في الاستقطابية (يدل عليه الرمز α) مقابل أي نوع من التماثل، فإن هذا النمط من التماثل يكون نشيط في

مطيافية رامان. وبالرجوع إلى جدول المميز للمجموعة C_{2v}، نلاحظ وجود الرمز α مقابل أنماط التماثل A_1 و B_2. ومعنى ذلك أن الاهتزازات الطبيعية الثلاث والتي سبق أن استنتجناها، والتي يمثلها انماط التماثل A_1 و B_2 تكون نشيطة في مطيافية رامان. يضاف إلى ذلك أن جميع الاهتزازات الأساسية التي تتبع نمط التماثل A_1، تكون مستقطبة (Polarized) (وهي التي يقابلها في جدول المميز $(\alpha_{zz}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz})$)، بينما جميع الاهتزازات الأصلية الأخرى تكون غير مستقطبة (Depolarized). بناء على ذلك يكون لجزيء الماء:

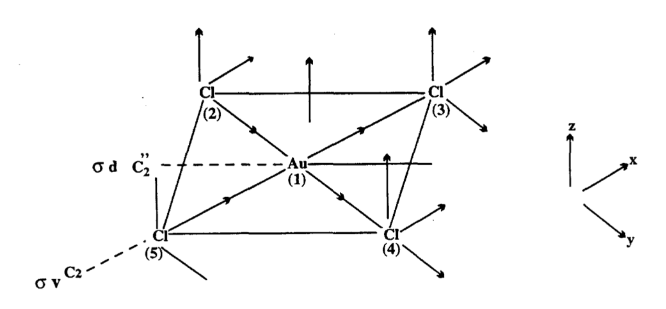
- ثلاثة اهتزازات أساسية نشيطة في كل من أطياف تحت الحمراء وأطياف رامان. ولذلك نتوقع ظهور ثلاث حزم طيفية في كل منهما.
- من بين خطوط رامان الطيفية الثلاثة، اثنان مستقطبان، وخط واحد غير مستقطب.

على الرغم من أننا استطعنا باستخدام التماثل أن نعين عدد الاهتزازات الأساسية، وكم منها نشيط في الأطياف تحت الحمراء، أو نشيط في أطياف رامان، وكم من هذه الخطوط الأخيرة يمكن استقطابه وكم خط غير مستقطب، إلا أن هذه الطريقة طويلة للغاية ويصعب في حالة الجزيئات الكبيرة القيام بعمل مصفوفات بهذا الحجم الكبير أو ذاك. لذلك يستحسن وجود طريقة أخرى أبسط. هذه الطريقة البسيطة مطبقة على جزيء $[AuCl_4]$ كما يلي:

جزيء $[AuCl_4]^-$ المستوى (Planar)، يتبع مجموعة التماثل D_{4h}.

عمليات التماثل في هذه المجموعة هي:

$$E \quad 2C_4 \quad C_2(=C_4^2) \quad 2C_2' \quad 2C_2'' \quad i \quad 2S_4 \quad \sigma_h \quad 2\sigma_v \quad 2\sigma_d$$



شكل ٦-١٢

المتجهات على الذرات المختلفة، وعددها ١٥ متجها، هي كما في الشكل التالي ٦-١٢.

يحسب المميز لكل عملية تماثل على اعتبار أنه يساوي المدى الذي لا تتغير فيه المتجهات بعملية التماثل. أو بمعنى آخر متجهات الذرات التي لا تغير مكانها فقط بعملية التماثل هي التي تحسب كما يلي في حالتها الراهنة.

عملية التماثل E، المميز = ١٥ (جيمع الأسهم لا تزاح لأن الذرات الخمس في مكانها)

عملية التماثل C_4، المميز = ١ (ذرة Au فقط هي التي لا تزاح، ومن ثم فإن جميع الأسهم الأخرى يحدث لها إزاحة)

x_1 تصبح y_1، المميز لها يساوي صفرا

y_1 تصبح $-x_1$، المميز لها يساوي صفرا

z_1 تصبح z_1، المميز يساوي ١

وبالتالي فالمميز لعملية التماثل C_4 يساوي ١

عملية التماثل $C_2\ (=C_4^2)$، المميز = −١ ، الذرة Au فقط هي التي لا تزاح. ولذا:

x_1 تصبح $-x_1$، المميز لها = −١

y_1 تصبح $-y_1$، المميز لها = −١

z_1 تصبح z_1، المميز = +١

إذن المميز لعملية التماثل C_2 = −١

عملية التماثل C_2'، المميز= −٣ (الذرات ١ ، ٣، ٥ لا تتأثر) وطالما أن الذرات الثلاث تتحول بنفس الكيفية، مثل الحالة السابقة مباشرة، لذلك يكون المميز لذرة واحدة = −١ ، مضروبا في عدد الذرات، ٣، إذن المميز لهذه العملية = −٣.

عملية التماثل C_2''، المميز = −١ (الذرة ١ فقط تظل ثابتة، انظر الشكل) كما في حالات C_2 السابقة، يكون المميز −١.

عملية التماثل i، المميز = −٣ (الذرة ١ فقط لا تزاح)

x_1 تصبح $-x_1$، المميز = −١

y_1 تصبح $-y_1$، المميز = −١

z_1 تصبح $-z_1$، المميز = −١

مميز العملية i = −٣

عملية التماثل $2S_4$، المميز = −١ (الذرة ١ فقط لا تزاح)

z_1 تصبح $-z_1$، المميز = −١

(الأسهم x و y كل منهما يتحول بتلك العملية إلى السهم الآخر أو معكوسه x_1 تصبح y_1)

عملية التماثل σ_h، المميز = ٥ (الذرات الخمس لا يحدث لها إزاحة)

جميع الأسهم z تعكس إشارتها، المميز = −٥

جميع الأسهم x تظل كما هي، المميز = −٥

جميع الأسهم y تظل كما هي، المميز = +٥

المميز لهذه العملية = ٥

عملية التماثل σ_v، المميز = ٣ (الذرات ١ ، ٣، ٥ لا تتأثر)

الأسهم في الاتجاه z لا تتأثر، المميز = ٣

الأسهم في الاتجاه x لا تتأثر، المميز = ٣

الأسهم في الاتجاه y تعكس إشارتها، المميز = −٣

إذن المميز لهذه العملية σ_v = ٣

عملية التماثل σ_d، المميز = ١، الذرة رقم ١ فقط لا تتأثر، والسهم في اتجاه z فقط لا يتأثر، المميز = ١

بهذه الطريقة نكون قد حصلنا على التمثيل المختزل Γ_{red}، ويكون كما يلي:

D_{4h}	E	$2C_4$	$C_2(C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_{red}	15	1	−1	−3	−1	−3	−1	5	3	1

باستخدام المعادلة السابقة لتحديد التمثيلات اللامختزلة التي يشملها هذا التمثيل المختزل، كما فعلنا في المثال السابق، نحصل على ما يلي:

$$\Gamma_{red} = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + B_{2u} + 3E_u$$

إذن، هذه هي التمثيلات اللامختزلة، أو أنواع التماثل الموجودة في الجزيء.

عدد هذه الأنماط، أو التمثيلات هو ١٥. لاحظ أن A و B كل منهما أحادي التحلل، أما E فهو ثنائي التحلل. إذن يكون

لدينا سبعة تمثيلات أحادية، أربعة تمثيلات ثنائية (كل منها يتكون من تمثيلين متكافئين)، فيكون المجموع ١٥. وهو بالضبط ما يساوي 3n، أو ٣ × ٥ = ١٥.

لكي نحدد الدرجات أو التمثيلات الخاصة بالانتقالات الجزيئية والتي عددها ثلاثة، نرجع إلى جدول المميز للمجموعة D_{4h}. في جدول المميز يوجد على أقصى الشمال الرمز z مقابل نمط التماثل A_{2u}، كما يوجد الرمزان معا y, x مقابل نمط التماثل E_u. ومعنى ذلك وجود انتقال احادي بطول المحور z، وانتقالان متكافئان بطول المحورين x وy، وهما معا يتبعان التمثيل اللامختزل E_u.

أما الدوران فيمكن استنتاجه مباشرة كما في المثال السابق من الرموز R_x , R_y , R_x في جدول المميز. التمثيلات الثلاث المقابلة لحركات دوران الجزيء هي E_g , A_{2g}.

الاهتزازات الأساسية يمكن الحصول عليها من طرح التمثيلات الستة السابقة من الـ ١٥ الكلية. يمكن تلخيص ذلك كما يلي:

Γ_{red} $= A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + B_{2u} + 3E_u$

Translations

$= + A_{2u} + E_u$

Rotations

$= + A_{2g} + E_g$

Vibrations

$= A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + A_{2u} + B_{2u} + E_u$

Total degeneracy = 9 for vibrations (= 3n - 6)

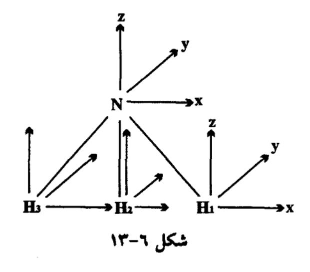
وهكذا، بهذه الطريقة ودون استخدام المصفوفات، أمكن لنا أن نعين أنواع التماثليات التي يتبعها الاهتزازات الأصلية. ومنها كذلك نحدد أي

تلك الاهتزازات تكون متحللة، ومن ثم عدد الحزم الطيفية في الأشعة تحت الحمراء، أو عدد الخطوط في أطياف رامان. ففي حالة الجزيء السابق، وبالرجوع إلى جدول المميز نجد أن نوعي التماثل $A_{2u}+2E_u$ يكونا نشيطين في الأشعة تحت الحمراء. إذن هناك ثلاثة حزم امتصاص طيفية تظهر في الأطياف تحت الحمراء لجزيء $AuCl_4$، أحد هذه الحزم مفرد، يقابل نوع التماثل A_{2u}، والآخران كل منهما يحتوي على اهتزازين متكافئين، ويقابلان نوع التماثل E_u.

من ناحية أخرى، يوجد لهذا الجزيء ثلاث اهتزازات أصلية نشيطة في أطياف رامان تتبع أنواع التماثل A_{1g} , B_{1g} , B_{2g}. هذه الاهتزازات كما هو واضح تختلف عن الاهتزازات الأساسية النشيطة في الأطياف تحت الحمراء (لماذا؟). أحد هذه الاهتزازات يستقطب، وهو المقابل لنوع التماثل A_{1g}، بينما الآخران لا يستقطبان.

والآن، هل هناك وسيلة أخرى لتبسيط الطريقة السابقة؟ نعم توجد طريقة نبسط بها الحصول على عدد الاهتزازات النشيطة في أطياف رامان والأطياف تحت الحمراء. ولكي نعرف لماذا نحتاج مثل هذا التبسيط، دعنا نأخذ جزيء الأمونيا، على سبيل المثال.

جزيء الأمونيا به أربع ذرات. إذن عدد الاهتزازات الأساسية هو ستة اهتزازات. النظام الإحداثي المطلوب كقاعدة لاستنتاج التمثيلات المختزلة، يحتوي ١٢ سهما، كما في الشكل التالي ٦-١٣.



شكل ٦-١٣

الجزيء يتبع نقطة المجموعة C_{3v}.

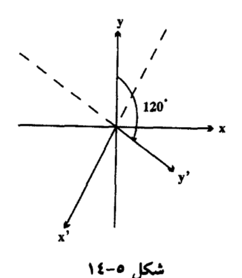
عمليات التماثل لهذه المجموعة هي: $E \ 2C_3 \ 3\sigma_v$

مميزات عمليات التماثل المذكورة كما يلي:

مميز عملية التماثل E = ١٢ (جميع الأسهم لا يحدث لها إزاحة).

مميز عملية التماثل O = ٢ (السهمان z, x لكل من الذرتين N, H_1 لا يحدث لهما إزاحة بالنسبة للمستوى xz، بينما y يتحول إلى y-).

عملية التماثل C_3 تتحرك ذرات الهيدروجين الثلاث، ومن ثم يهمنا فقط أسهم ذرة النتروجين. السهم z لن يتأثر وبالتالي يساهم بـ ١+ للمميز الكلي. أما السهمان y, x، فإن دوران الجزيء بزاوية ١٢٠° يجعل السهمين كما في الشكل التالي ٦-١٤.



شكل ٥-١٤

وهكذا فإن الإحداثي y الجديد لنقطة ما يعتمد على كل من الإحداثيين y, x القدامى، ويمكن الحصول عليه بالتحليل التالي:

$$\text{new } x = x\cos 120° - y\sin 120°$$

$$\text{new } y = x\sin 120° + y\cos 120°$$

فإذا تذكرنا أن z لا يتغير بعملية C_3، فإن المصفوف الذي يصف تلك العملية هو:

$$\begin{pmatrix} \cos 120° & -\sin 120° & 0 \\ \sin 120° & \cos 120° & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

وطالما أن $\cos 120° = -1/2$، فإن مميز هذا المصفوف يساوي صفرا.

بهذا يكون مميز عملية التماثل C_3 = صفرا.

التمثيل المختزل للجزيء في مجموعة التماثل C_{3v} إذن:

C_{3v}	E	$2C_3$	3σ
Γ_{red}	12	0	2

إن القيام بهذه العملية في حالة الجزيئات ذات الأعداد الكبيرة من الذرات، وفي مجموعات التماثل المختلفة، في الحقيقة تصبح شاقة. ولذلك يستحسن أن نأخذ بهاتين القاعدتين التاليتين:

١- الذرة التي تزاح بعملية تماثل ما، ليس لها أية مساهمة في المميز.

٢- كل ذرة لا يحدث لها إزاحة بعملية تماثل ما تساهم بالمقدار f(R) لمميز تلك العملية في التمثيل المختزل. هذا المقدار يعتمد على عملية التماثل كما في الجدول التالي:

Operation R	contribution f(R)	Operation R	contribution f(R)
E	3	σ	1
C_2	−1	i	−3
C_3	0	S_3	−2
C_4	1	S_4	−1
C_5	1.618	S_5	0.382
C_6	2	S_6	0

$$\text{For any } C_n, \quad f(R) = 1 + 2\cos\frac{2\pi}{n}$$

$$\text{For any } S_n, \quad f(R) = -1 + 2\cos\frac{s\pi}{n}$$

وباستخدام الجدول السابق في تعيين المميز للتمثيل المختزل السابق للجزيء NH_3 نحصل على ما يلي:

C_{3v}	E	$2C_3$	3σ
Γ_{red}	12	0	2

هذا التمثيل المختزل قد حصلنا عليه بالطريقة التالية:

العملية E، ٤ ذرات لم تتأثر، المساهمة في المميز لكل ذرة = ٣

إذن ٤ × ٣ = ١٢

العملية C_3، ذرة واحدة لم تتأثر، المساهمة للذرة الواحدة كما في الجدول = صفر

إذن ٣ × ٠ = ٠

العملية σ، ذرتان لم يحدث لهما إزاحة، المساهمة من الجدول = ١

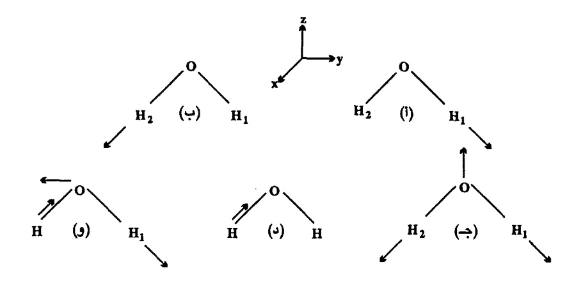
إذن ٢ × ١ = ٢

هذا الجدول يطبق على جميع مجموعات التماثل.

٦-٨. حركات الذرات في أثناء الاهتزازات الطبيعية

دعنا نعود إلى جزيء الماء، H_2O، مرة أخرى. في حالة اهتزاز الشد. نفرض أن إزاحة المتجه (السهم) المرسوم على الذرة H_1، بطول الرابطة O- H_1، كما في شكل ٦-١٥(أ)، تصف أو تمثل حركة في اهتزاز من أو يتبع نمط التماثل A_1. حسب جدول المميز لمجموعة C_{2v}، التي يتبعها جزيء الماء، فإن هذا المتجه يتحول بمميز يساوي +١ بعمليات التماثل C_2^z, σ_{xz}، معنى ذلك أن يتحول هذا المتجه إلى متجه جديد على الذره H_2، بنفس القيمة والاتجاه كما في الشكل (ب). وبالقطع فإن متجهي الإزاحة على ذرتي H_1 و H_2 كما في (أ) و(ب) تتبعان النمط التماثلي A_1. ولكي يظل مركز

ثقل الجزيء ثابتا في أثناء الاهتزاز، فإن ذرة الأكسجين، O، يجب أن تتحرك قليلا بعيدا عن ذرتي الهيدروجين، وبالتالي تكون الحركة الكاملة كما في شكل ٦-١٥ (جـ). إنَّ تجميع متجهات الإزاحة الثلاثة هذه، يصف أو يمثل إحداثيات تماثل هذا الاهتزاز. من جانب آخر، إذا افترضنا أن الاهتزاز الذي يصفه متجه الإزاحة المبين في شكل (أ) يتبع النمط التماثلي B_2. معنى ذلك أن المميز لهذا الاهتزاز تحت كل من عمليتي لـ التماثل C_2, σ_{xz} هو -١. ومعنى ذلك أيضا أن يتحول متجه الإزاحة على الذرة H_1، بهاتين العمليتين إلى متجه إزاحة على الذرة H_2، بنفس المقدار ولكن يعكس الإتجاه (ضرب متجه في -١ يعكس اتجاهه)، كما في شكل ٦-١٥ (د). السهمان المرسومان على الذرتين H_1 و H_2 كما في (أ) و (د)، يصفان معا متجهي الإزاحة على هاتين الذرتين في نمط التذبذب B_2، وكما هوا واضح فهو شد لا متماثل Antisymmetrical Stretch. إذا أضيف إلى ذلك



شكل ٦-١٥. بعض إحداثيات التماثل لجزيء الماء

متجه الإزاحة على الذرة O، والمطلوب لحفظ مركز الثقل، فالمتجهات الثلاثة تصف معا الإحداثي التماثلي لهذا الاهتزاز كما في الشكل (و). وطالما يوجد اهتزاز وحيد لكل من نوعي التماثل، يكون هذان الإحداثيان طبيعيين أيضا.

دعنا الآن نأخذ مثالاً آخر، نبين فيه ببعض التفصيل كيفية تعيين إحداثيات التماثل للاهتزازات الأصلية، وليكن جزيء الأيثيلين CH_2-CH_2. عدد اهتزازات هذا الجزيء، هي 3n - 6 ($3n-6, 3 \times 6 - 6 = 12$)، أي ١٢ اهتزازاً طبيعياً. إن إحداثي التماثل يصف مدى العمق الذي تتحرك فيه ذرة ما في جزيء في أثناء اهتزاز طبيعي، ومن هنا فهي توصف بسهم يوضح اتجاه ومقدار حركة هذه الذرة. وهكذا يشتمل الإحداثي التماثلي على تجميع متجهات الإزاحة لاهتزاز ما، معاً (متجه لكل ذرة). متجهات الإزاحة تلك ومن ثم الإحداثيات التماثلية تتحول تماما مثل أنماط أو أنواع التماثليات التابعة لها. لكن من المهم تماما، كما فعلنا في المثال السابق أن نحفظ مركز الثقل وثلاثة محاور أساسية (دورانية) دون أي تغيير في كل إحداثي تماثلي لاهتزاز طبيعي.

الإحداثيات التماثلية لجزيء الإيثيلين، موضحة في شكل ٦-١٦. ومهمتنا الآن هي توضيح كيفية استنتاج هذه الإحداثيات.

١- جزيء الإيثيلين يوجد به خمس روابط، واحدة C-C، والأربع الأخرى هي C-H. إذن، فلا بد من وجود خمسة اهتزازات شد (Stretch).

٢- اهتزاز الشد الأول خاص بالرابطة C-C وهو واضح بمجرد النظر (ν_2 في الشكل). وهذا الاهتزاز يتبع نمط التماثل A_g.

٣- من الواضح أن واحداً من الاهتزازات الأربعة الأخرى الخاصة

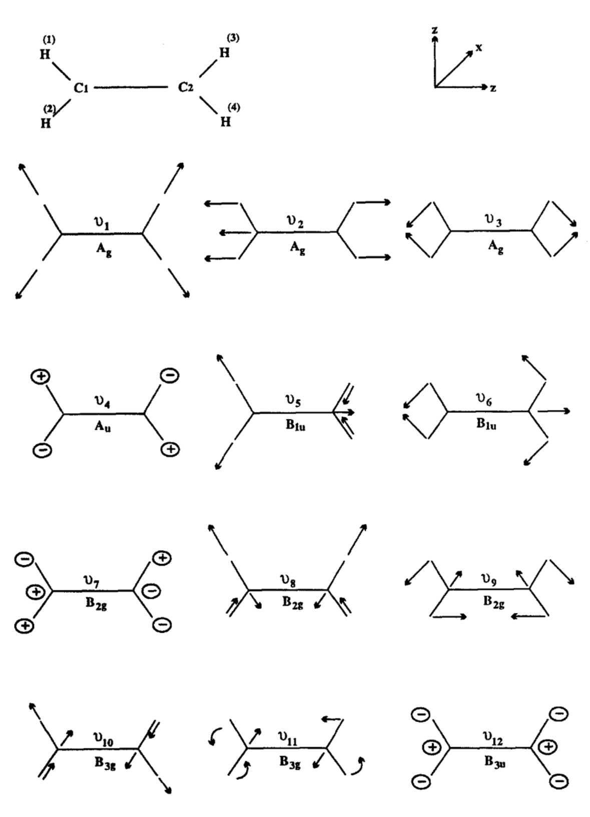
بالروابط C-H، يتبع أيضا نمط التماثل A_g، حيث تشد كل الروابط C-H، معا. هذا الاهتزاز هو المبين تحت الرمز ν_1.

٤- اهتزازات الشد الثلاثة الأخرى، يجب أن تشمل شداً لرابطتين وانضغاطاً للرابطتين الأخريين. فإذا اعتبرنا أن C^1-H^1 يحدث لها شد، عادة. معنى ذلك أنه يوجد فقط ثلاثة تجمعات. اهتزاز واحد حيث يحدث شد في إحدى الروابط C^1-H^2، C^2-H^3، C^2-H^4، بينما يحدث انضغاط للرابطتين الأخريين (الحركات التي يحدث فيها انضغاط للرابطة C^1-H^1 تكافىء الحركات السابقة ولكن في جبهة مختلفة للحركة). هذه الحركات الثلاث، كما يرى من الشكل تتحول مثل أنواع التماثل B_{3g} , B_{2u} , B_{1u} وهي التي يرمز إليها بالرموز ν_5, ν_8, ν_{10}، على التوالي. وبهذا نكون قد حددنا اهتزازات الشد الخمسة وعلينا بعد ذلك إيجاد الاهتزازات السبع الأخرى، والتي لا بد أن يشمل كلاً منها بعض التشوه (Distortion) للزوايا، ومن ثم فهي اهتزازات زاويّة.

٥- يوجد ستة زوايا في المستوى (مستوى الجزيء)، زاويتا HCH <، وأربعة زوايا HCC <. من هذه الزوايا، توجد أربعة فقط مستقلة، اثنتان عند كل ذرة كربون C إذا ظل الجزيء مستويا. وهكذا نتوقع أربعة اهتزازات زاوية في المستوى.

٦- اثنان من الأربعة الزاوية التي في المستوى، لا بد أن يكون الاهتزازان الزاويان للزاوية HCH <: واحداً حينما تتغير هاتان الزاويتان في الجبهة، والآخر حينما تكون الحركة خارج الجبهة (Out of phase). هذان الاهتزازان هما $\nu_3(A_g)$, $\nu_6(B_{1u})$.

٧- الاهتزازان الآخران، وهما في المستوى، يجب أن يشملا تغيير في الزوايا HCC <. هذان الاهتزازان يقابلان حركة الأرجحة



شكل ٦-١٦ . الإحداثيات التماثلية لجزيء الأيثيلين C_2H_4

(Wagging) لمجموعتي CH_2. مرة أخرى الحركات يمكن حدوثها في الجبهة، $\nu_{11}(B_{3g})$، أو خارج المستوى $\nu_9(B_{3u})$.

٨- يتبقى ثلاث حركات، وهي بحكم الضرورة خارج المستوى. أبسط هذه الحركات هي الحركة الالتوائية (Torsional) لمجموعة CH_2 بالنسبة للمجموعة الأخرى، $\nu_4(A_u)$، (لاحظ الحركة في الشكل).

٩- أخيرا لدينا حركتان، بحيث تميل (Tilted) مستويات مجموعتي CH_2 بالنسبة لمستوى الجزيء. ومرة أخرى إحداهما في المستوى والأخرى خارج المستوى، $\nu_7(B_{2u}), \nu_{12}(B_{3u})$.

المراجع:

مراجع عامة حتى المرجع ١١، وبعد ذلك مراجع خاصة بموضوعات الأبواب الأربعة الأخيرة.

1. Cotton, F. A., Chemical Application of Group Theory, Wiley, Interscience, New York, Second edition (1971) and third edition (1990).
2. Orchin, M. and Jaffe H. H., Symmetry, Orbitals and Spectra (S.O.S), Wiley- Interscience, New York (1971).
3. Hall, I. I.H., Group Theory and Symmetry in Chemistry, McGraw-Hill Book Company, New York, (1969).
4. Mislow, K., Introduction to Stereochemistry, W.A. Benjamin, New York, (1965).
5. Urch, D.S., Orbitals and Symmetry, Penguin Books, England (1970).
6. Vincent, A., Molecular Symmetry and Group Theory, J. Wiley & Sons, New York (1977).
7. Kettle, S.F.A., Symmetry and Structure, Readable Group Theory for Chemists, J. Wiley & Sons, second edition, New York (1995).
8. Williams A. F., A Theoretical Approach to Inorganic Chemistry, Springer- Verlag Heidelberg, New York (1979).
9. Drago, R.S. Physical Methods In Inorganic Chemistry, Van Noztrand Reinhold Company, Amstradam (1968).
10. Day, M.C. and Selbin, J., Theoretical Inorganic Chemistry, second edition, Reinhold, New York (1969).
11. Ebsworth, E.A.V., Rankin, D.W.H., Cradock, S., Structural Methods in inorganic Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Oxford, (1987).
12. Lever, A.P.B. Inorganic Electronic Spctroscopy, Elseveir, New York (1968).
13. Figgis, B.N., Introduction to Ligand Fields, Interscience Publ., New York (1966).
14. Streitwieser, A. Jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chmistrs, Wiley, New York (1961).
15. Coulson, C.A., revised by McWeeny, Valence, Oxford University

Press, Oxford, third edition (1979) (An update version of Coulson's 1969).

16. Pauling, L., The Nature of The Chenical Bond, Oxford University Press Press, Oxford, Third edition (1961) (A classical test on bonding).
17. Nakamoto, K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compouds, John Wiley, New York, Second edition (1970).
18. Wilson, E. B., Decies, J. C. and Cross, P,C., Molecular Vibrations, McGraw- Hill, New York (1955).
19. Nakamoto, K. and McCarthy. P.J., Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds, J, Wiley & Sons Inc., New York (1968).
20. Finch, A., Gates, P.N., Radcliff, F.N., Dickson, F.N. and Bently, F.F., Chemical Applications of Far Infrared Spectroscopy, Academic Press, New York (1970).

الملاحق

ملحق ١ - جداول المميز لبعض مجموعات التماثل المهمة

ملحق ٢ - جداول الارتباطات التقابلية (Correlatin tables)

ملحق ١

جداول المميز لبعض مجموعات التماثل المهمة

1. The Nonaxial Groups

C_1	E
A	1

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_i	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	x^2, y^2, z^2 xy, xz, yz
A_u	1	-1	x, y, z	

2. The C_n Groups

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

C_3	E	C_3	C_3^2		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix}$	$\begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix}$	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(yz, xz)$

The C_n Groups (*continued*)

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1		x^2-y^2, xy
E	$\{1$	i	-1	$-i\}$	$(x, y)(R_x, R_y)$	(yz, xz)
	$\{1$	$-i$	-1	$i\}$		

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4		$\varepsilon=\exp(2\pi i/5)$
A	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	$\{1$	ε	ε^2	ε^{2*}	$\varepsilon^*\}$	$(x, y)(R_x, R_y)$	(yz, xz)
	$\{1$	ε^*	ε^{2*}	ε^2	$\varepsilon\}$		
E_2	$\{1$	ε^2	ε^*	ε	$\varepsilon^{2*}\}$		(x^2-y^2, xy)
	$\{1$	ε^{2*}	ε	ε^*	$\varepsilon^2\}$		

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5		$\varepsilon=\exp(2\pi i/6)$
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1	$\{1$	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	$\varepsilon^*\}$	(x, y)	(xz, yz)
	$\{1$	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	$\varepsilon\}$	(R_x, R_y)	
E_2	$\{1$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon\}$		(x^2-y^2, xy)
	$\{1$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*\}$		

C_7	E	C_7	C_7^2	C_7^3	C_7^4	C_7^5	C_7^6		$\varepsilon=\exp(2\pi i/7)$
A	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	$\{1$	ε	ε^2	ε^3	ε^{3*}	ε^{2*}	$\varepsilon^*\}$	(x, y)	(xz, yz)
	$\{1$	ε^*	ε^{2*}	ε^{3*}	ε^3	ε^2	$\varepsilon\}$	(R_x, R_y)	
E_2	$\{1$	ε^2	ε^{3*}	ε^*	ε	ε^3	$\varepsilon^{2*}\}$		(x^2-y^2, xy)
	$\{1$	ε^{2*}	ε^3	ε	ε^*	ε^{3*}	$\varepsilon^2\}$		
E_3	$\{1$	ε^3	ε^*	ε^2	ε^{2*}	ε	$\varepsilon^{3*}\}$		
	$\{1$	ε^{3*}	ε	ε^{2*}	ε^2	ε^*	$\varepsilon^3\}$		

C_8	E	C_8	C_4	C_8^3	C_2	C_8^5	C_4^3	C_8^7		$\varepsilon=\exp(2\pi i/8)$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1	$\{1$	ε	i	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	$-i$	$\varepsilon^*\}$	(x, y)	(xz, yz)
	$\{1$	ε^*	$-i$	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	i	$\varepsilon\}$	(R_x, R_y)	
E_2	$\{1$	i	-1	$-i$	1	i	-1	$-i\}$		(x^2-y^2, xy)
	$\{1$	$-i$	-1	i	1	$-i$	-1	$i\}$		
E_3	$\{1$	$-\varepsilon$	i	ε^*	-1	ε	$-i$	$-\varepsilon^*\}$		
	$\{1$	$-\varepsilon^*$	$-i$	ε	-1	ε^*	i	$-\varepsilon\}$		

3 The D_n Groups

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	z, R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

D_4	E	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$		
A_1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	z, R_z	
E_1	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0		$(x^2 - y^2, xy)$

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

4. The C_{nv} Groups

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	R_z	
E_1	2	2 cos 72	2 cos 144	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	2 cos 144	2 cos 72	0		$(x^2 - y^2, xy)$

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

5. The C_{nh} Groups

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E'	1	ε	ε^*	1	ε	ε^*	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
	1	ε^*	ε	1	ε^*	ε		
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E''	1	ε	ε^*	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	ε	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
E_g	1	i	-1	$-i$	1	i	-1	$-i$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	$-i$	-1	i	1	$-i$	-1	i		
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
E_u	1	i	-1	$-i$	-1	$-i$	1	i	(x, y)	
	1	$-i$	-1	i	-1	i	1	$-i$		

C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ_h	S_5	S_5^7	S_5^3	S_5^9		$\varepsilon = \exp(2\pi i/5)$
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_1'	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	(x, y)	
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε		
E_2'	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}		$(x^2 - y^2, xy)$
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2		
A''	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
E_1''	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^*$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon$		
E_2''	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}	-1	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^{2*}$		
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2	-1	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^2$		

C_{6h}	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	i	S_3^5	S_6^5	σ_h	S_6	S_3		$\varepsilon = \exp(2\pi i/6)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_{1g}	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε		
E_{2g}	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		$(x^2 - y^2, xy)$
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$		
A_u	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
E_{1u}	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	-1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	(x, y)	
	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε	-1	$-\varepsilon^*$	ε	1	ε^*	$-\varepsilon$		
E_{2u}	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	-1	ε^*	ε	-1	ε^*	ε		
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	-1	ε	ε^*	-1	ε	ε^*		

6. The D_{nh} Groups

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xz
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
* A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
* B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
* E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_1'	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	(x, y)	
E_2'	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0		$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_1''	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	−2	−2 cos 72°	−2 cos 144°	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2''	2	2 cos 144°	2 cos 72	0	−2	−2 cos 144°	−2 cos 72°	0		

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

6. The D_{nh} Groups (Continued).

D_{8h}	E	$2C_8$	$2C_8^3$	$2C_4$	C_2	$4C_2'$	$4C_2''$	i	$2S_8$	$2S_8^3$	$2S_4$	σ_h	$4\sigma_d$	$4\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	
B_{1g}	1	1	−1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
B_{2g}	1	1	−1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
E_{1g}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	0	0	2	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	0	0	2	2	0	0	2	0	0	2	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_{3g}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0	2	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0		
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	−1	1	−1	−1	1	1	1		
A_{2u}	1	1	1	1	1	1	1	−1	1	1	1	1	1	1	z	
B_{1u}	1	1	−1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	1	1		
B_{2u}	1	1	1	1	1	−1	1	−1	1	1	1	1	1	1		
E_{1u}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	0	0	−2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	0	0	−2	2	0	0	2	0	0	2	2	0	0		
E_{3u}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	−2	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0		

7. The D_{nd} Groups

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	(x, y); (R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E_g	2	−1	0	2	−1	0	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy), (xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E_u	2	−1	0	−2	1	0	(x, y)	

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	−1	1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	−2	0	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	1	1	1	1	R_z	
E_{1g}	2	2 cos 72	2 cos 144	0	2	2 cos 72	2 cos 144	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	2 cos 144	2 cos 72	0	2	2 cos 144	2 cos 72	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	−1	−1	1	1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_{1u}	2	2 cos 72	2 cos 144	0	−2	−2 cos 72	−2 cos 144	0	(x, y)	
E_{2u}	2	2 cos 144	2 cos 72	0	−2	−2 cos 144	−2 cos 72	0		

7. The D_{nd} Groups (Continued).

D_{6d}	E	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_2	$6C_2'$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	−1	$-\sqrt{3}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	1	−1	−2	−1	1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	0	−2	0	2	0	−2	0	0		
E_4	2	−1	−1	2	−1	−1	2	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	−1	$\sqrt{3}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

8. The S_n Groups

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	z	x^2-y^2, xy
E	1	i	−1	$-i$	$(x, y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)
	1	$-i$	−1	i		

S_6	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_g	1	ε	ε^*	1	ε	ε^*	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy); (xz, yz)
	1	ε^*	ε	1	ε^*	ε		
A_u	1	1	1	−1	−1	−1	z	
E_u	1	ε	ε^*	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	(x, y)	
	1	ε^*	ε	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		

S_8	E	S_8	C_4	S_8^3	C_2	S_8^5	C_4^3	S_8^7		$\varepsilon = \exp(2\pi i/8)$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	z	
E_1	1	ε	i	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	$-i$	ε^*	(x, y); (R_x, R_y)	
	1	ε^*	$-i$	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	i	ε		
E_2	1	i	−1	$-i$	1	i	−1	$-i$		(x^2-y^2, xy)
	1	$-i$	−1	i	1	$-i$	−1	i		
E_3	1	$-\varepsilon^*$	$-i$	ε	−1	ε^*	i	$-\varepsilon$		(xz, yz)
	1	$-\varepsilon$	i	ε^*	−1	ε	$-i$	$-\varepsilon^*$		

9. The Cubic Groups

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
E	1	ε	ε^*	1		$(2z^2-x^2-y^2,$
	1	ε^*	ε	1		$x^2-y^2)$
T	3	0	0	−1	$(R_x, R_y, R_z); (x, y, z)$	(xy, xz, yz)

9. The Cubic Groups (Continued).

T_h	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	i	$4S_6$	$4S_6^5$	$3\sigma_h$		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
E_g	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}1 \\ 1\end{matrix}$	$\begin{matrix}1 \\ 1\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	$\begin{rcases}1 \\ 1\end{rcases}$		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_g	3	0	0	−1	1	0	0	−1	(R_x, R_y, R_z)	(xz, yz, xy)
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
E_u	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}1 \\ 1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1 \\ -1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon \\ -\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^* \\ -\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{rcases}-1 \\ -1\end{rcases}$,		
T_u	3	0	0	−1	−1	0	0	1	(x, y, z)	

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

O	E	$8C_3$	$3C_2(=C_4^2)$	$6C_4$	$6C_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z); (x, y, z)	
T_2	3	0	−1	−1	1		(xy, xz, yz)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

10. The Groups $C_{\infty v}$ and $D_{\infty h}$ for Linear Molecules

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}^{\Phi}$	$\cdots$	$\infty\sigma_v$		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	$\cdots$	1	z	x^2+y^2, z^2
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	$\cdots$	-1	R_z	
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2\cos\Phi$	$\cdots$	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2\cos 2\Phi$	$\cdots$	0		(x^2-y^2, xy)
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2\cos 3\Phi$	$\cdots$	0		
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\Phi}$	$\cdots$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\Phi}$	$\cdots$	∞C_2		
Σ_g^+	1	1	$\cdots$	1	1	1	$\cdots$	1		x^2+y^2, z^2
Σ_g^-	1	1	$\cdots$	-1	1	1	$\cdots$	-1	R_z	
Π_g	2	$2\cos\Phi$	$\cdots$	0	2	$-2\cos\Phi$	$\cdots$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Δ_g	2	$2\cos 2\Phi$	$\cdots$	0	2	$2\cos 2\Phi$	$\cdots$	0		(x^2-y^2, xy)
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		
Σ_u^+	1	1	$\cdots$	1	-1	-1	$\cdots$	-1	z	
Σ_u^-	1	1	$\cdots$	-1	-1	-1	$\cdots$	1		
Π_u	2	$2\cos\Phi$	$\cdots$	0	-2	$2\cos\Phi$	$\cdots$	0	(x, y)	
Δ_u	2	$2\cos 2\Phi$	$\cdots$	0	-2	$-2\cos 2\Phi$	$\cdots$	0		
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		

11. The Icosahedral Groups[a]

I_h	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	15σ		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
T_{1g}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1		
G_g	4	-1	-1	1	0	4	-1	-1	1	0		
H_g	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	1		$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2,$ $xy, yz, zx)$
A_u	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
T_{1u}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	1		
G_u	4	-1	-1	1	0	-4	1	1	-1	0		
H_u	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1		

[a]For the pure rotation group I, the outlined section in the upper left is the character table; the g subscripts should, of course, be dropped and (x, y, z) assigned to the T_1 representation.

ملحق ٢

بعض جداول الارتباط التبادلي

		$C_2 \to C'_2$	$C''_2 \to C_2$			C'_2	C''_2		
D_{4h}	D_4	D_{2d}	D_{2d}	C_{4v}	C_{4h}	D_{2h}	D_{2h}	C_4	S_4
A_{1g}	A_1	A_1	A_1	A_1	A_g	A_g	A_g	A	A
A_{2g}	A_2	A_2	A_2	A_2	A_g	B_{1g}	B_{1g}	A	A
B_{1g}	B_1	B_1	B_2	B_1	B_g	A_g	B_{1g}	B	B
B_{2g}	B_2	B_2	B_1	B_2	B_g	B_{1g}	A_g	B	B
E_g	E	E	E	E	E_g	$B_{2g} + B_{3g}$	$B_{2g} + B_{3g}$	E	E
A_{1u}	A_1	B_1	B_1	A_2	A_u	A_u	A_u	A	B
A_{2u}	A_2	B_2	B_2	A_1	A_u	B_{1u}	B_{1u}	A	B
B_{1u}	B_1	A_1	A_2	B_2	B_u	A_u	B_{1u}	B	A
B_{2u}	B_2	A_2	A_1	B_1	B_u	B_{1u}	A_u	B	A
E_u	E	E	E	E	E_u	$B_{2u} + B_{3u}$	$B_{2u} + B_{3u}$	E	E

D_{4h} (cont.)	C_2' D_2	C_2'' D_2	C_2, σ_v C_{2v}	C_2, σ_d C_{2v}	C_2' C_{2v}	C_2'' C_{2v}
A_{1g}	A	A	A_1	A_1	A_1	A_1
A_{2g}	B_1	B_1	A_2	A_2	B_1	B_1
B_{1g}	A	B_1	A_1	A_2	A_1	B_1
B_{2g}	B_1	A	A_2	A_1	B_1	A_1
E_g	$B_2 + B_3$	$B_2 + B_3$	$B_1 + B_2$	$B_1 + B_2$	$A_2 + B_2$	$A_2 + B_2$
A_{1u}	A	A	A_2	A_2	A_2	A_2
A_{2u}	B_1	B_1	A_1	A_1	B_2	B_2
B_{1u}	A	B_1	A_2	A_1	A_2	B_2
B_{2u}	B_1	A	A_1	A_2	B_2	A_2
E_u	$B_2 + B_3$	$B_2 + B_3$	$B_1 + B_2$	$B_1 + B_2$	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_1$

D_{4h} (cont.)	C_2 C_{2h}	C_2' C_{2h}	C_2'' C_{2h}	C_2 C_2	C_2' C_2'	C_2'' C_2	σ_h C_s	σ_v C_s	σ_d C_s	C_i
A_{1g}	A_g	A_g	A_g	A	A	A	A'	A'	A'	A_g
A_{2g}	A_g	B_g	B_g	A	B	B	A'	A''	A''	A_g
B_{1g}	A_g	A_g	B_g	A	A	B	A'	A'	A''	A_g
B_{2g}	A_g	B_g	A_g	A	B	A	A'	A''	A'	A_g
E_g	$2B_g$	$A_g + B_g$	$A_g + B_g$	$2B$	$A + B$	$A + B$	$2A''$	$A' + A''$	$A' + A''$	$2A_g$
A_{1u}	A_u	A_u	A_u	A	A	A	A''	A''	A''	A_u
A_{2u}	A_u	B_u	B_u	A	B	B	A''	A'	A'	A_u
B_{1u}	A_u	A_u	B_u	A	A	B	A''	A''	A'	A_u
B_{2u}	A_u	B_u	A_u	A	B	A	A''	A'	A''	A_u
E_u	$2B_u$	$A_u + B_u$	$A_u + B_u$	$2B$	$A + B$	$A + B$	$2A'$	$A' + A''$	$A' + A''$	$2A_u$

T_d	T	D_{2d}	C_{3v}	S_4	D_2	C_{2v}	C_3	C_2	C_s
A_1	A	A_1	A_1	A	A	A_1	A	A	A'
A_2	A	B_1	A_2	B	A	A_2	A	A	A''
E	E	$A_1 + B_1$	E	$A + B$	$2A$	$A_1 + A_2$	E	$2A$	$A' + A''$
T_1	T	$A_2 + E$	$A_2 + E$	$A + E$	$B_1 + B_2 + B_3$	$A_2 + B_1 + B_2$	$A + E$	$A + 2B$	$A' + 2A''$
T_2	T	$B_2 + E$	$A_1 + E$	$B + E$	$B_1 + B_2 + B_3$	$A_1 + B_1 + B_2$	$A + E$	$A + 2B$	$2A' + A''$

O	T	D_4	D_3	C_4	$3C_2$ D_2	$C_2, 2C'_2$ D_2	C_3	C_2	C_2
A_1	A	A_1	A_1	A	A	A	A	A	A
A_2	A	B_1	A_2	B	A	B_1	A	A	B
E	E	$A_1 + B_1$	E	$A + B$	$2A$	$A + B_1$	E	$2A$	$A + B$
T_1	T	$A_2 + E$	$A_2 + E$	$A + E$	$B_1 + B_2 + B_3$	$B_1 + B_2 + B_3$	$A + E$	$A + 2B$	$A + 2B$
T_2	T	$B_2 + E$	$A_1 + E$	$B + E$	$B_1 + B_2 + B_3$	$A + B_2 + B_3$	$A + E$	$A + 2B$	$2A + B$

O_h	O	T_d	T_h	D_{4h}	D_{3d}
A_{1g}	A_1	A_1	A_g	A_{1g}	A_{1g}
A_{2g}	A_2	A_2	A_g	B_{1g}	A_{2g}
E_g	E	E	E_g	$A_{1g} + B_{1g}$	E_g
T_{1g}	T_1	T_1	T_g	$A_{2g} + E_g$	$A_{2g} + E_g$
T_{2g}	T_2	T_2	T_g	$B_{2g} + E_g$	$A_{1g} + E_g$
A_{1u}	A_1	A_2	A_u	A_{1u}	A_{1u}
A_{2u}	A_2	A_1	A_u	B_{1u}	A_{2u}
E_u	E	E	E_u	$A_{1u} + B_{1u}$	E_u
T_{1u}	T_1	T_2	T_u	$A_{2u} + E_u$	$A_{2u} + E_u$
T_{2u}	T_2	T_1	T_u	$B_{2u} + E_u$	$A_{1u} + E_u$

مطبعة الفيصل

